

ISSN 2415-7058

**Вестник  
Донецкого  
национального  
университета**



НАУЧНЫЙ  
ЖУРНАЛ  
*Основан  
в 1997 году*

---

*Серия А*  
**Естественные  
науки**

---

**4/2017**

---

**Редакционная коллегия журнала «Вестник Донецкого национального университета. Серия А: Естественные науки»**

**Главный редактор** – д-р физ.-мат. наук, проф. **С.В. Беспалова**

**Зам. главного редактора** – д-р биол. наук, проф. **О.С. Горецкий**

**Ответственные секретари:** канд. физ.-мат. наук, доц. **Е.В. Алтухов**; канд. физ.-мат. наук **М.В. Фоменко**

**Члены редколлегии:** д-р хим. наук, проф. **А.С. Алемасова**; д-р экон. наук., проф. **В.Н. Андриенко**; д-р техн. наук, проф. **В.В. Белоусов**; д-р биол. наук, проф. **М.И. Бойко**; д-р физ.-мат. наук, проф. **Б.В. Бондарев**; д-р физ.-мат. наук, проф. **Вал.В. Волчков**; д-р физ.-мат. наук, проф. **Вит.В. Волчков**; д-р биол. наук, проф. **А.З. Глухов**; д-р физ.-мат. наук, проф. **А.С. Гольцев**; д-р физ.-мат. наук, проф. **Г.В. Горр**; д-р техн. наук, проф. **В.В. Данилов**; д-р физ.-мат. наук, проф., акад. НАН Беларуси **С.А. Жданок** (Беларусь); д-р физ.-мат. наук, проф. **С.А. Калоеров**; д-р физ.-мат. наук, доц. **С.А. Мельник** (Крымский федеральный университет, РФ); д-р физ.-мат. наук, проф. **А.Г. Милославский**; д-р хим. наук, проф. **В.М. Михальчук**; д-р техн. наук, проф. **Ф.В. Недопекин**; д-р биол. наук, проф. **В.И. Соболев** (Крымский федеральный университет, РФ); д-р техн. наук, проф. **В.И. Сторожев**; д-р физ.-мат. наук, д-р техн. наук, проф. **В.К. Толстых**; д-р хим. наук, проф. **Т.Г. Тюрина**; д-р биол. наук, проф. **Н.Н. Ярошенко**.

**The Editorial Board of the journal “Bulletin of Donetsk National University. Series A: Natural Sciences”**

**The Editor-in-Chief** – Dr. of phys. and math., prof. **S.V. Bespalova**

**The Deputy of the Editor-in-Chief** – Dr. of biol., prof. **O.S. Goretskii**

**Executive Secretaries:** Cand. of phys. and math., docent **E.V. Altukhov**, Cand. of phys. and math. **M.V. Fomenko**

**The Members of the Editorial Board:** Dr. of chem., prof. **A.S. Alemasova**; Dr. of econ., prof. **V.N. Andrienko**; Dr. of tech., prof. **V.V. Belousov**; Dr. of biol., prof. **M.I. Boyko**; Dr. of phys. and math., prof. **B.V. Bondarev**; Dr. of phys. and math., prof. **Val.V. Volchkov**; Dr. of phys. and math., prof. **Vit.V. Volchkov**; Dr. of biol., prof. **A.Z. Glukhov**; Dr. of phys. and math., prof. **A.S. Goltsev**; Dr. of phys. and math., prof. **G.V. Gorr**; Dr. of tech., prof. **V.V. Danilov**; Dr. of phys. and math., prof. **S.A. Zhdanok** (Belarus); Dr. of phys. and math., prof. **S.A. Kaloerov**; Dr. of phys. and math., docent **S.A. Melnik** (Crimean Federal University, Russian Federation); Dr. of phys. and math., prof. **A.G. Miloslavsky**; Dr. of chem., prof. **V.M. Mikhal'chuk**; Dr. of tech., prof. **F.V. Nedopiokin**; Dr. of biol., prof. **V.I. Sobolev** (Crimean Federal University, Russian Federation); Dr. of tech., prof. **V.I. Storozhev**; Dr. of phys. and math., Dr. of tech., prof. **V.K. Tolstykh**; Dr. of chem., prof. **T.G. Tyurina**; Dr. of biol., prof. **N.N. Jaroshenko**.

**Адрес редакции:** ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет»  
ул. Университетская, 24, г. Донецк, 283001

**Тел:** (062) 302-92-56, 302-92-93

**E-mail:** [vestnikdonnu\\_a@mail.ru](mailto:vestnikdonnu_a@mail.ru) **URL:** <http://donnu.ru/vestnikA>

Научный журнал «Вестник Донецкого национального университета. Серия А: Естественные науки» включен в **Перечень** рецензируемых научных изданий, в которых могут быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученых степеней кандидата и доктора наук (приказ МОН ДНР № 1134 от 01.11.2016 г.) по следующим группам научных специальностей: 01.01.00 – Математика; 01.02.00 – Механика; 01.04.00 – Физика; 02.00.00 – Химические науки; 03.02.00 – Общая биология.

Журнал включен в перечень **РИНЦ** (Лицензионный договор № 378-06/2016 от 24.06.2016 г.). Информация о статьях отражается в Реферативном журнале и Базах данных **ВИНИТИ РАН** (договор о сотрудничестве от 11.04.2011 г.).

*Печатается по решению Ученого совета ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет»  
Протокол № 4 от 30.03.2018 г.*

# Вестник Донецкого национального университета

НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ

ОСНОВАН В 1997 ГОДУ

Серия А. Естественные науки

№ 4

Донецк 2017

---

## СОДЕРЖАНИЕ

### *Математика*

- Бондарев Б.В., Пола А.В.* О скорости сходимости к предельному распределению статистики М. Каца 3
- Бондарев Б.В., Тюканько Е.А.* Совершенствование методов оптимального управления инвестиционными портфелями при условии ограничения риска 13

### *Механика*

- Зыза А.В.* Новые случаи интегрируемости уравнений движения гиростата в магнитном поле 23
- Моисеенко И.А.* Нормальные волны вдоль ортотропных функционально-градиентных цилиндров секторного поперечного сечения 41

### *Физика*

- Бондарев Б.В.* Метод матриц плотности в теории двухуровневого лазера 54
- Румянцев В.В., Федоров С.А., Петренко А.Г.* Элементы поляритоники неидеальных структур 69

### *Химические науки*

- Белая Н.И., Белый А.В., Тихонова Г.А.* Влияние природы растворителя на кинетику и механизм реакции тригидроксibenзойных кислот с гидразильным радикалом 79
- Игнатъева В.В., Заславская Л.В.* Моделирование ионных равновесий в растворах декавольфрамоиттербиат-анионов 87
- Кулишова Т.П.* Катализ пиридин – N – оксидом реакции 3'- нитрофенил-2,4,6-тринитрофенилового эфира с анилином в бензоле 97
- Матвиенко В.Г.* Давление насыщенного пара в системе ацетон – триэтиленгликоль 108
- Чебышев К.А., Гетьман Е.И., Игнатов А.В., Пасечник Л.В., Селикова Н.И.* Синтез и уточнение структуры молибдата неодима, модифицированного иттрием 114
- Шевчук Н.О., Крюк Т.В., Тюрина Т.Г.* Потенциометрическое исследование растворов сополимеров малеинового ангидрида с винулацетатом 122

**CONTENTS**

***Mathematics***

- Bondarev B.V., Pola A.V.* On the rate of convergence to the limiting distribution of statistics of M. Kac 3
- Bondarev B.V., Tyukanko E.A.* Improvement of methods of optimum investment portfolios management under the risk limitation conditions 13

***Mechanics***

- Zyza A.V.* New cases of integrability of gyrostat motion equations in magnetic field 23
- Moiseyenko I.A.* Normal waves along the orthotropic functionally gradient cylinders of the sectorial cross section 41

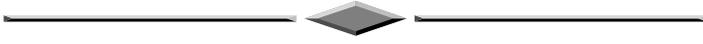
***Physics***

- Bondarev B.V.* Density matrix method in two level laser theory 54
- Rumyantsev V.V., Fedorov S.A., Petrenko A.G.* Elements of non-ideal structure polaritonics 69

***Chemical sciences***

- Belaya N.I., Belyj A.V., Tikhonova G.A.* Solvent's nature influence on kinetics and mechanism of reaction of trigydroxybenzoic acids with hydrazil radical 79
- Ignatyeva V.V., Zaslavskaya L.V.* Modelling of ionic equilibria in decatungstoytterbiate-anions solutions 87
- Kulishova T.P.* The catalysis of reaction 3' - nitrophenyl-2,4,6-trinitrophenyl ether with aniline in benzene by pyridine – N – oxide 97
- Matvienko V.G.* Saturated vapor pressure in the acetone – triethylene glycol system 108
- Chebyshev K.A., Getman E.I., Ignatov A.V., Pasechnik L.V., Selikova N.I.* Synthesis and refinement of the structure of neodymium molybdate modified with yttrium 114
- Shevchuk N.O., Kryuk T.V., Tyurina T.G.* Potentiometric study of solutions of malein anhydride with vinyl acetate copolymers 122

МАТЕМАТИКА



УДК 519.214

О СКОРОСТИ СХОДИМОСТИ К ПРЕДЕЛЬНОМУ РАСПРЕДЕЛЕНИЮ  
СТАТИСТИКИ М. КАЦА

© 2017. *Б.В. Бондарев, А.В. Пола*

---

В статье рассмотрена последовательность взаимно независимых случайных величин с общей непрерывной функцией распределения и случайным числом наблюдений, которое описывается процессом Пуассона. Изучено важное свойство пуассоновского потока, которое имеет название «прореживание» применительно к построению эмпирической функции распределения. Решена задача построения на одном вероятностном пространстве со статистикой М. Каца некоторого «близкого» семейства винеровских процессов и проведена оценка их близости. Получена оценка для распределения супремума модуля статистики М. Каца.

**Ключевые слова:** процесс Пуассона, прореживание, скорость сходимости, статистика М. Каца, винеровский процесс, вероятностное пространство.

---

**Введение.** Нахождение скорости сходимости к предельному распределению – одна из важнейших задач математической статистики. Особый интерес представляет данная задача при случайном числе независимых случайных величин, то есть когда суммарное число наблюдений описывается пуассоновским законом распределения.

Оценке скорости сходимости к предельному распределению в классическом случае посвящено просто огромное количество работ математиков как ближнего, так и дальнего зарубежья. Следует обратить внимание на работы таких авторов, как Саханенко А.И., Комлош И., Майор П., Тушнади Г., Королюк В.С., Боровских Ю.В.

Одними из первых в данной тематике результатов добились В.С. Королюк и Ю.В. Боровских [1, 2]. Авторы развивали теорию классических критериев Колмогорова-Смирнова и связанных с ними других непараметрических критериев. А в более поздних работах [3, 4] найдена оценка скорости сходимости для вырожденных функционалов Мизеса, а также слабая сходимость распределений УН-статистик к устойчивым законам.

Эффективный метод построения оценок, так называемый «венгерский метод», был предложен Комлошем И., Майором П., Тушнади Г. [5, 6]. В работах [7–9] Саханенко А.И. получены оценки для точности, с которой случайную ломаную, построенную по суммам независимых разно распределенных случайных величин, можно приблизить винеровским процессом, а также оценки для распределений погрешностей, возникающих при аппроксимации случайной ломаной винеровским процессом, задаваемым на том же вероятностном пространстве. Все оценки явным образом зависят от срезанных степенных моментов случайных величин, что выгодно отличает их от более ранних оценок Комлоша И., Майора П., Тушнади Г., в которых такая зависимость была неявной. В более поздних своих работах Саханенко А.И. [10–12] также обращает внимание на точность аппроксимации и оценку скорости сходимости.

М. Кац [13] рассмотрел случайную величину

$$K_\lambda = \sup_{-\infty < x < \infty} |F_\lambda(x) - F(x)|$$

и предложил ее в качестве статистики критерия Колмогорова А.Н., с модифицированной эмпирической функцией распределения:

$$F_\lambda(x) = \frac{1}{\lambda} \sum_{i=1}^n \delta(x - x_i), \quad \delta(x) = \begin{cases} 1, & x \geq 0, \\ 0, & x < 0. \end{cases}$$

М. Кац аналогичным образом ввел в рассмотрение односторонние статистики:

$$K_\lambda^+ = \sup_{-\infty < x < \infty} (F_\lambda(x) - F(x)), \quad K_\lambda^- = \sup_{-\infty < x < \infty} (F(x) - F_\lambda(x)).$$

Следует заметить, что предельные и точные распределения данных статистик изучали Ален И.Н. и Бикман И.А. [14]. Точные распределения статистик Мания-Каца и Реньи-Каца рассматривали М. Черге и М. Алво [15]. М. Черге также предложил статистики М.Каца для двух выборок.

Важное место в данной тематике занимают задачи Смирнова Н.В. о взаимном расположении теоретической и эмпирической функций распределения, а также двух эмпирических функций распределения. Чаки Е. и Тушнади Г. [16] рассматривали число пересечений теоретической и эмпирической функций распределений для выборок случайного размера. Асимптотические разложения для данного класса задач получил Боровских Ю.В. [2].

Анализируя литературные источники, можно сделать вывод, что актуальным является дальнейшее исследование статистики М. Каца.

Цель данной статьи – построить на одном вероятностном пространстве со статистикой М. Каца некоторое близкое семейство винеровских процессов и найти оценку их близости. А также одним из основных результатов работы является полученная в ней оценка для распределения супремума модуля статистики М. Каца.

**Постановка задачи.** Пусть  $\{\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_r, \dots\}$  – бесконечная последовательность взаимно независимых случайных величин с общей непрерывной функцией распределения  $F(x)$ . Пусть  $Z_\lambda(T)$  число скачков пуассоновского процесса  $Z_\lambda(s)$  ( $MZ_\lambda(s) = \lambda s$ ,  $s \in [0, T]$ ) произошедшее за время от нуля до  $T > 0$ , то есть  $Z_\lambda(T)$  – случайная величина, распределенная по закону Пуассона с параметром  $\lambda T$ :

$$P\{Z_\lambda(T) = j\} = \frac{(\lambda T)^j}{j!} e^{-\lambda T}, \quad j = 0, 1, \dots$$

Например, величиной  $Z_\lambda(T)$  может быть описано число исков к страховой компании, произошедшее за время от нуля до некоторого фиксированного момента времени  $T > 0$ . Пусть  $Z_\lambda(T)$  не зависит от  $\{\xi(n)\}$ . Случайные величины  $\{\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_r, \dots\}$ , если они отрицательны, можно, например, интерпретировать, как величины исков к страховой компании. Если случайные величины  $\{\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_r, \dots\}$  положительны, то их можно трактовать, как стохастические премии страховой компании. Построим по выборке  $\{\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_r, \dots\}$  выборку случайного размера  $Z_\lambda(T)$  ( $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_{Z_\lambda(T)}$ ) и введём функцию

$$F_{\lambda T}(x) = \sum_{j=1}^{Z_\lambda(T)} \chi_{(-\infty, x)}(\xi_j), \quad -\infty < x < \infty, \quad \chi_{(-\infty, x)}(y) = \begin{cases} 1, & y \in (-\infty, x), \\ 0, & y \notin (-\infty, x). \end{cases}$$

Естественно считать  $F_{\lambda T}(x) \equiv 0$ , если  $Z_\lambda(T) = 0$ ,  $F_\lambda(x) = \sum_{j=1}^{Z_\lambda(1)} \chi_{(-\infty, x)}(\xi_j)$ ,  $-\infty < x < \infty$ .

Положим

$$\gamma(\lambda) = \sup_{-\infty < x < \infty} \left| \frac{F_\lambda(x)}{\lambda} - F(x) \right|, \quad T = 1.$$

М. Кац в 1949 году показал, что  $\gamma(\lambda)$  – статистика, свободная от распределения, и в [13] доказал, что

$$\lim_{\lambda \rightarrow \infty} P\{\sqrt{\lambda}\gamma(\lambda) \leq z\} = L(z),$$

где

$$L(z) = \begin{cases} \frac{4}{\pi} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(-1)^j}{2j+1} \exp\left\{-\frac{(2j+1)^2 \pi^2}{8z^2}\right\}, & z > 0 \\ 0, & z \leq 0. \end{cases}$$

В дальнейшем нам естественно оперировать с растущим параметром  $T > 0$  – временем наблюдения, а не параметром интенсивности  $\lambda > 0$ .

Также нам понадобится следующее важное свойство пуассоновского потока  $Z_\lambda(t)$  ( $0 \leq t \leq T$ ). Процедура, которую мы сейчас изложим, называется «прореживанием» пуассоновского процесса. Пусть каждое требование, приходящее в пуассоновские моменты времени либо сохраняется, либо исключается. Если вероятность того, что требование будет исключено, равна  $p$ , то вероятность того, что требование будет оставлено, равна  $q = 1 - p$ . Тогда с вероятностью  $q = 1 - p$  мы требование оставляем, то есть засчитываем и, с вероятностью  $p$  выбрасываем!

Оказывается [17], что в результате прореживания получается снова процесс Пуассона только с интенсивностью  $\lambda q$ . Посмотрим на функцию  $F_{\lambda T}(x) = \sum_{j=1}^{Z_\lambda(T)} \chi_{(-\infty, x)}(\xi_j)$  с точки зрения процедуры прореживания: наблюдаются величины  $\{\chi_{(-\infty, x)}(\xi_1), \chi_{(-\infty, x)}(\xi_2), \dots\}$ , случайная величина  $\xi_j$  «привязана» к появлению  $j$ -го требования в процессе Пуассона  $Z_\lambda(s)$ ,  $0 \leq s \leq T$ . Если величина  $\xi_j \leq x$ , то индикатор равен 1 и  $j$ -ое требование сохраняется, то есть требование засчитывается, вероятность этого события  $F(x)$ ; в противном случае в сумме  $F_{\lambda T}(x) = \sum_{j=1}^{Z_\lambda(T)} \chi_{(-\infty, x)}(\xi_j)$  на месте слагаемого с номером  $1 \leq j \leq Z_\lambda(T)$  ставим ноль.

Отметим, что слагаемые в этой сумме равны единице либо нулю в пуассоновские моменты времени исходного процесса. В итоге из процесса  $Z_\lambda(s)$ , ( $0 \leq s \leq T$ ) мы получим новый процесс, который, как и процесс  $Z_{\lambda F(x)}(s)$ , будет также пуассоновским, только с интенсивностью  $\lambda F(x)$ , то есть получим пуассоновский процесс  $Z_{\lambda F(x)}(s)$ , ( $0 \leq s \leq T$ ).

Таким образом,

$$F_{\lambda T}(x) = \sum_{j=1}^{Z_\lambda(T)} \chi_{(-\infty, x)}(\xi_j) = Z_{\lambda F(x)}(T), \quad (MZ_{\lambda F(x)}(T) = \lambda F(x)T).$$

Сделаем замену, положим  $F(\xi_j) = t_j$ ,  $F(x) = t$ ,  $x = F^{-1}(t)$ , тогда имеем пуассоновский процесс

$$Z_{\lambda t}(T) = \sum_{j=1}^{Z_{\lambda}(T)} \chi_{(0,t)}(t_j), \quad (MZ_{\lambda t}(T) = t\lambda T).$$

Последнее наталкивает на мысль, что все построения, не нарушая общности, можно было бы изначально провести на промежутке времени  $0 \leq s \leq 1$  для сложного процесса Пуассона с интенсивностью поступления требований  $\lambda T$  и равномерно распределёнными на  $[0, 1]$  взносами.

В монографии Л. Такача [18, стр. 195] фактически показано, что

$$\lim_{T \rightarrow +\infty} P \left\{ \sup_{0 \leq t \leq 1} |Z_{\lambda T}(t) - t\lambda T| < x\sqrt{\lambda T} \right\} = L(x).$$

Установлено, что процесс  $Z_{\lambda T}(t) = \sum_{k=1}^{Z(T)} \chi_{(0,t)}(t_k)$  будет пуассоновским с интенсивностью  $\lambda T$  ( $0 \leq t \leq 1$ ), теперь будет решаться задача построения на одном вероятностном пространстве с

$$Y^{\lambda T}(t) = \frac{Z_{\lambda T}(t) - t\lambda T}{\sqrt{\lambda T}}, \quad 0 \leq t \leq 1,$$

некоторого «близкого» семейства винеровских процессов  $W^T(t)$ ,  $0 \leq t \leq T$  и производится оценка близости этих процессов в «сильной» сходимости

$$P \left\{ \sup_{0 \leq t \leq 1} |Y^{\lambda T}(t) - W^T(t)| \geq 2\delta(T) \right\} \leq \gamma(T),$$

где  $\delta(T) \rightarrow 0$ ,  $\gamma(T) \rightarrow 0$  при  $T \rightarrow \infty$  будут выписаны в явном виде.

При доказательстве будет использоваться результаты А.И. Саханенко [7–9], а именно пусть  $\{\eta_k\}$ ,  $k = 1, \dots, n$  – последовательность независимых случайных величин, имеющих нормальные распределения, по которой требуется построить последовательность независимых случайных величин  $\{\xi_k\}$ ,  $k = 1, \dots, n$  с заранее выбранным распределением, причём так, чтобы величина

$$\Delta_n = \max_{k \leq n} \left| \sum_{j=1}^k \xi_k - \sum_{j=1}^k \eta_k \right|$$

была бы как можно меньше.

**Теорема 1.** [8] Пусть  $M\xi_k = M\eta_k$ ,  $D\xi_k = D\eta_k$ ,  $k = 1, \dots, n$  и при некотором  $\alpha > 0$  справедливы неравенства

$$\alpha M |\xi_k|^3 \exp\{\alpha |\xi_k|\} \leq D\xi_k, \quad k = 1, \dots, n, \quad (1)$$

то случайные величины  $\{\xi_k\}$ ,  $k = 1, \dots, n$  можно построить по  $\{\eta_k\}$ ,  $k = 1, \dots, n$  таким образом, что

$$M \exp\{c\alpha\Delta_n\} \leq 1 + \alpha B_n, \quad (2)$$

где  $c > 0$  – некоторая абсолютная постоянная,  $B_n^2 = \sum_{k=1}^n D\xi_k$ .

В более поздних работах А.И. Саханенко приводит уточнение неравенства (2).

**Лемма 1.** [8] Пусть  $M\xi_k = M\eta_k$ ,  $D\xi_k = D\eta_k$ ,  $k = 1, \dots, n$  и при некотором  $\alpha > 0$  справедливы неравенства (1), то требуемые случайные величины  $\{\xi_k\}$ ,  $k = 1, \dots, n$

можно построить по  $\{\eta_k\}$ ,  $k=1, \dots, n$  таким образом, что

$$M \exp \left\{ \frac{1}{8} \alpha \Delta_n \right\} \leq 1 + \alpha B_n, \quad B_n^2 = \sum_{k=1}^n D \xi_k. \quad (3)$$

В построениях А.И. Саханенко по  $\bar{\eta}_n$  – вектору из независимых нормально распределённых величин строился  $\bar{\xi}_n$  – вектор из независимых величин, имеющий то же самое фиксированное распределение, что и исходный вектор, но наиболее близкий к вектору  $\bar{\eta}_n$ . Имеется и обратное построение. Из результатов работы [19] вытекает следующая лемма.

**Лемма 2.** [19] Пусть  $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n$  – последовательность случайных величин с нулевым математическим ожиданием, удовлетворяющих равенствам

$$M \xi_k = M \eta_k, \quad D \xi_k = D \eta_k, \quad k=1, \dots, n$$

и справедливы неравенства (1), тогда, можно задать случайные величины  $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n$ , вообще говоря, на более богатом вероятностном пространстве  $(\Omega', \mathfrak{F}', P')$  и по этой последовательности на вероятностном пространстве  $(\Omega, \mathfrak{F}, P)$  построить последовательность независимых нормально распределённых случайных величин  $\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_n$  таких, что

$$M' \eta_i = M \xi_i = 0 \quad \text{и} \quad D' \eta_i = D \xi_i,$$

для всех  $i$ , и для любого  $x > 0$  верно неравенство (3).

Учитывая весь изложенный материал можно перейти к основному результату.

**Основной результат.** В данном разделе мы найдем оценку скорости сходимости к предельному распределению, а именно построим оценку (8). Для этого будем пользоваться построениями на одном вероятностном пространстве, то есть методом А.В. Скорохода [20]. Предварительно установим следующее утверждение.

**Лемма 3.** Пусть

$$\xi_n^k = \left[ Z_{\lambda T} \left( \frac{k}{n} \right) - Z_{\lambda T} \left( \frac{k-1}{n} \right) - \frac{\lambda T}{n} \right] / \sqrt{\lambda}, \quad k=1, \dots, n,$$

где  $Z_{\lambda T}(t)$  ( $MZ_{\lambda T}(t) = \lambda Tt$ ,  $0 \leq t \leq 1$ ) – стандартный процесс Пуассона. Тогда

$$M \xi_n^k = 0, \quad D \xi_n^k = \frac{1}{n}, \quad Y^{\lambda T} \left( \frac{k}{n} \right) = \frac{Z_{\lambda T} \left( \frac{k}{n} \right) - \frac{k}{n} \lambda T}{\sqrt{\lambda T}} = \frac{1}{\sqrt{T}} \sum_{j=1}^k \xi_n^k.$$

**Доказательство.** Действительно,

$$M \xi_n^k = M \left[ Z_{\lambda T} \left( \frac{k}{n} \right) - Z_{\lambda T} \left( \frac{k-1}{n} \right) - \frac{\lambda T}{n} \right] / \sqrt{\lambda} = 0,$$

$$\begin{aligned} M \left[ \xi_n^k \right]^2 &= \frac{1}{\lambda} M \left[ Z_{\lambda T} \left( \frac{k}{n} \right) - Z_{\lambda T} \left( \frac{k-1}{n} \right) \right]^2 - 2 \frac{\lambda T}{n} \frac{1}{\lambda} M \left[ Z_{\lambda T} \left( \frac{k}{n} \right) - Z_{\lambda T} \left( \frac{k-1}{n} \right) \right] + \frac{1}{\lambda} \left( \frac{\lambda T}{n} \right)^2 = \\ &= \frac{1}{\lambda} \left[ \frac{\lambda T}{n} + \frac{\lambda^2 T^2}{n^2} \right] - 2 \frac{1}{n} \frac{\lambda T}{n} + \frac{\lambda T^2}{n^2} = \frac{T}{n}. \end{aligned}$$

$$\frac{1}{\sqrt{T}} \sum_{j=1}^k \xi_n^k = \sum_{j=1}^k \left[ Z_{\lambda T} \left( \frac{j}{n} \right) - Z_{\lambda T} \left( \frac{j-1}{n} \right) - \frac{\lambda T}{n} \right] / \sqrt{\lambda T} =$$

$$= \frac{1}{\sqrt{T}} \left[ Z_{\lambda T} \left( \frac{1}{n} \right) - \frac{\lambda T}{n} \right] / \sqrt{\lambda} + \frac{1}{\sqrt{T}} \left[ Z_{\lambda T} \left( \frac{2}{n} \right) - Z_{\lambda T} \left( \frac{1}{n} \right) - \frac{\lambda T}{n} \right] / \sqrt{\lambda} + \dots +$$

$$+ \frac{1}{\sqrt{T}} \left[ Z_{\lambda T} \left( \frac{k}{n} \right) - Z_{\lambda T} \left( \frac{k-1}{n} \right) - \frac{\lambda T}{n} \right] / \sqrt{\lambda T} = \frac{1}{\sqrt{T}} \left[ Z_{\lambda T} \left( \frac{k}{n} \right) - \frac{k}{n} \lambda T \right] / \sqrt{\lambda} = Y^{\lambda T} \left( \frac{k}{n} \right).$$

**Лемма 4.** Будем считать, что  $T/n \leq 1$ ,  $\alpha_0$  ( $0 < \alpha_0 < +\infty$ ) – значение, удовлетворяющее равенству

$$\alpha_0 \exp \left\{ \frac{\lambda}{2} \left[ e^{\frac{2\alpha_0}{\sqrt{\lambda}}} - 1 + \frac{2\alpha_0}{\sqrt{\lambda}} \right] \right\} = \frac{\lambda}{(3\lambda^2 + \lambda)^{1/2}}. \quad (4)$$

Тогда для этого  $\alpha_0$  выполнено условие (1).

**Доказательство.** Достаточно проверить условие (1) для

$$\xi_n^1 = \left[ Z_{\lambda T} \left( \frac{1}{n} \right) - \frac{\lambda T}{n} \right] / \sqrt{\lambda} = \frac{T}{n} \frac{Z_{\lambda}(1) - \lambda}{\sqrt{\lambda}}.$$

Пусть  $\beta_0(n, T) = \alpha_0 T/n$ , тогда

$$\beta_0(n, T) M \left| \xi_n^1 \right|^3 \exp \left\{ \beta_0(n, T) \left| \xi_n^1 \right| \right\} \leq \beta_0(n, T) (M \left| \xi_n^1 \right|^4)^{1/2} \left( M \exp \left\{ 2\beta_0(n, T) \left| \xi_n^1 \right| \right\} \right)^{1/2} \leq$$

$$\leq \beta_0(n, T) \frac{T}{n} \frac{1}{\lambda} (M \left| Z_{\lambda}(1) - \lambda \right|^4)^{1/2} \left( M \exp \left\{ 2\beta_0(n, T) \left| \frac{Z_{\lambda}(1) - \lambda}{\sqrt{\lambda}} \right| \right\} \right)^{1/2} \leq$$

$$\leq \beta_0(n, T) \frac{T}{n} \frac{1}{\lambda} (3\lambda^2 + \lambda)^{1/2} \left( M \exp \left\{ \frac{2}{\sqrt{\lambda}} \beta_0(n, T) [Z_{\lambda}(1) + \lambda] \right\} \right)^{1/2} \leq$$

$$\leq \frac{T}{n} \beta_0(n, T) \frac{1}{\lambda} (3\lambda^2 + \lambda)^{1/2} \exp \left\{ \frac{\lambda}{2} \left[ e^{\frac{2}{\sqrt{\lambda}} \beta_0(n, T)} - 1 + \frac{2}{\sqrt{\lambda}} \beta_0(n, T) \right] \right\} \leq \frac{T}{n} = D \xi_n^1,$$

так как из (4) в силу  $\frac{T}{n} \leq 1$  следует

$$\alpha_0 \frac{T}{n} \frac{1}{\lambda} (3\lambda^2 + \lambda)^{1/2} \exp \left\{ \frac{\lambda}{2} \left[ e^{\frac{2\alpha_0 T}{\sqrt{\lambda} n}} - 1 + \frac{2\alpha_0 T}{\sqrt{\lambda} n} \right] \right\} \leq 1.$$

(здесь использовалось [21, стр. 104] равенство  $M \left[ Z_{\lambda}(1) - \lambda \right]^4 = 3\lambda^2 + \lambda$ ).

**Лемма 5.** Будем считать, что  $T/n \leq 1$ ,  $\alpha_0$  ( $0 < \alpha_0 < +\infty$ ) – значение, удовлетворяющее равенству (4), тогда справедлива оценка

$$M \exp \left\{ \frac{1}{8} \alpha_0 \Delta_n \right\} \leq 1 + \alpha_0 \sqrt{T},$$

так как  $B_n^2 = \sum_{j=1}^n D \xi_n^j = T$ . Здесь  $\Delta_n = \sup_{1 \leq k \leq n} \left| \sum_{j=1}^k \xi_n^j - \sum_{j=1}^k \eta_n^j \right|$ ,  $\eta_n^j \sim N(0, T/n)$  – распределённые независимые величины.

**Лемма 6.** В условиях леммы 5 имеем

$$P \left\{ \frac{1}{\sqrt{T}} \Delta_n > \delta(T) \right\} = P \left\{ \frac{1}{8} \alpha_0 \Delta_n > \frac{1}{8} \alpha_0 \sqrt{T} \delta(T) \right\} \leq \exp \left\{ -\frac{1}{8} \alpha_0 \sqrt{T} \delta(T) \right\} \times$$

$$\times M \exp \left\{ \frac{1}{8} \alpha_0 \Delta_n \right\} \leq \exp \left\{ -\frac{1}{8} \alpha_0 \sqrt{T} \delta(T) \right\} (1 + \alpha_0 \sqrt{T}). \quad (5)$$

**Лемма 7.** Если  $\bar{Y}^{\lambda T}(t)$  – ступенчатая функция

$$\bar{Y}^{\lambda T}(t) = \left\{ \frac{Z_{\lambda T}(k/n) - k\lambda T/n}{\sqrt{\lambda T}}, \quad \frac{k}{n} \leq t < \frac{k+1}{n} \right\} = \frac{1}{\sqrt{T}} \sum_{j=1}^k \xi_n^j, \quad k = 0, \dots, n-1,$$

то справедлива оценка

$$M \sup_{0 \leq t \leq 1} |Y^{\lambda T}(t) - \bar{Y}^{\lambda T}(t)|^4 \leq \frac{1}{T} 2 \left( \frac{4}{\lambda} \right)^2 (\lambda^4 + C_4), \quad C_4 = MZ_\lambda^4(1) < +\infty. \quad (6)$$

**Доказательство.** Действительно,

$$\begin{aligned} M \sup_{0 \leq t \leq 1} |Y^{\lambda T}(t) - \bar{Y}^{\lambda T}(t)|^4 &= M \sup_{0 \leq k \leq n-1} \sup_{\frac{k}{n} \leq t < \frac{k+1}{n}} \left| \frac{Z_{\lambda T}(t) - \lambda t T - Z_{\lambda T}(k/n) + \lambda T k/n}{\sqrt{\lambda T}} \right|^4 \leq \\ &\leq \left( \frac{1}{\lambda T} \right)^2 \sum_{k=0}^{n-1} M \sup_{\frac{k}{n} \leq t < \frac{k+1}{n}} \left[ \left| Z_{\lambda T}(t) - Z_{\lambda T}\left(\frac{k}{n}\right) \right| + \lambda T \left| t - \frac{k}{n} \right| \right]^4 \leq \\ &\leq \left( \frac{1}{\lambda T} \right)^2 \sum_{k=0}^{n-1} M \left[ \left| Z_{\lambda T}\left(\frac{k+1}{n}\right) - Z_{\lambda T}\left(\frac{k}{n}\right) \right| + \lambda \right]^4 \leq \left( \frac{1}{\lambda T} \right)^2 n M \left[ \left| Z_{\lambda T}\left(\frac{1}{n}\right) \right| + \lambda \right]^4 \leq \\ &\leq \frac{1}{T} 2 \left( \frac{4}{\lambda} \right)^2 (\lambda^4 + C_4), \quad C_4 = MZ_\lambda^4(1) < +\infty. \end{aligned}$$

Лемма 7 доказана. Теперь нам понадобится еще один результат.

**Лемма 8.** Пусть на полном вероятностном пространстве задана последовательность  $\eta_n^j, j = 1, \dots, n$  – независимых нормально распределенных случайных величин такая, что  $M\eta_n^j = 0, D\eta_n^j = \frac{T}{n} j = 1, \dots, n$ , тогда существует винеровский процесс  $W^T(t) = W(tT) / \sqrt{T}$ , что

$$W^T\left(\frac{k}{n}\right) = \frac{1}{\sqrt{T}} W\left(\frac{k}{n} T\right) = \frac{1}{\sqrt{T}} \sum_{j=1}^k \eta_n^j.$$

Пусть

$$\bar{W}^T(t) = W^T\left(\frac{k}{n}\right), \quad \frac{k}{n} \leq t < \frac{k+1}{n}, \quad k = 0, 1, \dots, n-1,$$

ступенчатая функция, тогда

$$\begin{aligned} M \sup_{0 \leq t \leq 1} |\bar{W}^T(t) - W^T(t)|^{2m} &\leq \sum_{j=0}^{n-1} M \sup_{\frac{j}{n} \leq t < \frac{j+1}{n}} |\bar{W}^T(t) - W^T(t)|^{2m} \leq \\ &\leq n M \sup_{0 \leq t < \frac{1}{n}} |\bar{W}^T(t) - W^T(t)|^{2m} \leq \left( \frac{2m}{2m-1} \right)^{2m} (2m-1)!! \left( \frac{1}{n} \right)^{m-1} \leq \\ &\leq \left( \frac{2m}{2m-1} \right)^{2m} (2m-1)!! \left( \frac{T}{n} \frac{1}{T} \right)^{m-1} \leq \left( \frac{2m}{2m-1} \right)^{2m} (2m-1)!! \left( \frac{1}{T} \right)^{m-1}. \quad (7) \end{aligned}$$

**Теорема 2.** Из (5), (6) и (7) следует оценка

$$\begin{aligned}
 & P \left\{ \sup_{0 \leq t \leq 1} \left| \frac{1}{\sqrt{\lambda T}} [Z_{\lambda T}(t) - \lambda t T] - W^T(t) \right| > 2\delta(T) \right\} \leq P \left\{ \frac{1}{\sqrt{T}} \Delta_n > \delta(T) \right\} + \\
 & \quad + \left( \frac{1}{T} \right)^{1/4} \delta^{-1}(T) \left[ \left( \frac{4}{3} \right)^{4/3} \sqrt[4]{3} + \frac{4}{\sqrt{\lambda}} \sqrt[4]{\lambda^4 + C_4} \right] \leq \\
 & \leq \left( \frac{1}{T} \right)^{1/4} \delta^{-1}(T) \left[ \left( \frac{4}{3} \right)^{4/3} \sqrt[4]{3} + \frac{4}{\sqrt{\lambda}} \sqrt[4]{\lambda^4 + C_4} \right] + \exp \left\{ -\frac{1}{8} \alpha_0 \sqrt{T} \delta(T) \right\} (1 + \alpha_0 \sqrt{T}) = \gamma(T), \\
 & \quad C_4 = MZ_{\lambda}^4(1) < +\infty.
 \end{aligned}$$

Здесь  $\delta(T) \rightarrow 0$ ,  $\sqrt[4]{T} \delta(T) \rightarrow +\infty$ ,  $\exp \left\{ -\frac{1}{8} \alpha_0 \sqrt{T} \delta(T) \right\} (1 + \alpha_0 \sqrt{T}) \rightarrow 0$ ,  $T \rightarrow +\infty$ .

На основании всех изложенных фактов получим оценку для распределения супремума модуля статистики М. Каца  $Y^{\lambda T}(t) = (Z(tT) - t\lambda T) / \sqrt{\lambda T}$ .

В теореме 2 показано, что для некоторых  $\delta(T)$  и  $\gamma(T)$  справедлива оценка

$$P \left\{ \sup_{0 \leq t \leq 1} |Y^{\lambda T}(t) - W^T(t)| \geq 2\delta(T) \right\} \leq \gamma(T).$$

Далее, сначала оценим требуемую вероятность снизу

$$\begin{aligned}
 & P \left\{ \sup_{0 \leq t \leq 1} |Y^{\lambda T}(t)| < z \right\} \geq P \left\{ \sup_{0 \leq t \leq 1} |Y^{\lambda T}(t) - W^T(t)| + \sup_{0 \leq t \leq 1} |W^T(t)| < z \right\} = \\
 & = P \left\{ \left( \sup_{0 \leq t \leq 1} |Y^{\lambda T}(t) - W^T(t)| + \sup_{0 \leq t \leq 1} |W^T(t)| < z \right) \cap \left( \sup_{0 \leq t \leq 1} |Y^{\lambda T}(t) - W^T(t)| > 2\delta(T) \right) \right\} + \\
 & + P \left\{ \left( \sup_{0 \leq t \leq 1} |Y^{\lambda T}(t) - W^T(t)| + \sup_{0 \leq t \leq 1} |W^T(t)| < z \right) \cap \left( \sup_{0 \leq t \leq 1} |Y^{\lambda T}(t) - W^T(t)| \leq 2\delta(T) \right) \right\} \geq \\
 & \geq P \left\{ \left( 2\delta(T) + \sup_{0 \leq t \leq 1} |W^T(t)| < z \right) \cap \left( \sup_{0 \leq t \leq 1} |Y^{\lambda T}(t) - W^T(t)| \leq 2\delta(T) \right) \right\} \geq \\
 & \geq P \left\{ \sup_{0 \leq t \leq 1} |W^T(t)| < z - 2\delta(T) \right\} - \gamma(T).
 \end{aligned}$$

Так как для двух событий А и В выполняется следующее неравенство:

$$P(A \cap B) \geq P(A) - P(\bar{B}).$$

Теперь найдем оценку сверху

$$\begin{aligned}
 & P \left\{ \sup_{0 \leq t \leq 1} |Y^{\lambda T}(t)| < z \right\} = P \left\{ \sup_{0 \leq t \leq 1} |W^T(t)| - \sup_{0 \leq t \leq 1} |Y^{\lambda T}(t) - W^T(t)| < z \right\} \leq \\
 & \leq P \left\{ \left( \sup_{0 \leq t \leq 1} |W^T(t)| - \sup_{0 \leq t \leq 1} |Y^{\lambda T}(t) - W^T(t)| < z \right) \cap \left( \sup_{0 \leq t \leq 1} |Y^{\lambda T}(t) - W^T(t)| \leq 2\delta(T) \right) \right\} + \\
 & + P \left\{ \left( \sup_{0 \leq t \leq 1} |W^T(t)| - \sup_{0 \leq t \leq 1} |Y^{\lambda T}(t) - W^T(t)| < z \right) \cap \left( \sup_{0 \leq t \leq 1} |Y^{\lambda T}(t) - W^T(t)| > 2\delta(T) \right) \right\} \leq \\
 & \leq P \left\{ \left( \sup_{0 \leq t \leq 1} |W^T(t)| - 2\delta(T) < z \right) \cap \left( \sup_{0 \leq t \leq 1} |Y^{\lambda T}(t) - W^T(t)| \leq 2\delta(T) \right) \right\} \leq \\
 & \leq P \left\{ \sup_{0 \leq t \leq 1} |W^T(t)| < z + 2\delta(T) \right\} + \gamma(T).
 \end{aligned}$$

В итоге получим

$$P\left\{\sup_{0 \leq t \leq 1} |W^T(t)| < z - 2\delta(T)\right\} - \gamma(T) \leq P\left\{\sup_{0 \leq t \leq 1} |Y^{\lambda T}(t)| < z\right\} \leq P\left\{\sup_{0 \leq t \leq 1} |W^T(t)| < z + 2\delta(T)\right\} + \gamma(T). \quad (8)$$

Распределение

$$P\left\{\sup_{0 \leq s \leq t} |W^T(s)| < z\right\} = \frac{1}{\sqrt{2\pi t}} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} (-1)^k \int_{-z}^z \exp\left\{-\frac{1}{2t}(u - 2kz)^2\right\} du$$

можно найти в [21, стр. 387].

**Выводы.** Рассмотрено применение одного важного свойства пуассоновского потока, которое имеет название «прореживание» при исследовании эмпирической функции распределения статистики М. Каца. Оказывается, что если исходный поток был пуассоновским с интенсивностью  $\lambda$ , то в результате «прореживания» снова получим пуассоновский поток с интенсивностью  $\lambda F(x)$ , где  $F(x)$  – вероятность того, что требование будет оставлено. Для статистики М.Каца  $Y^{\lambda T}(t)$  решена задача построения на одном вероятностном пространстве с  $Y^{\lambda T}(t)$ ,  $F(x) = t$ ,  $F(\eta_k) = t_k$  некоторого «близкого» семейства винеровских процессов и проведена оценка их близости. На основании этого получена оценка для распределения супремума модуля статистики М. Каца.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Королук В.С. Аналитические проблемы асимптотики вероятностных распределений / В.С. Королук, Ю.В. Боровских. – Киев: Наук. думка, 1981. – 240 с.
2. Королук В.С. Асимптотический анализ распределений статистик / В.С. Королук, Ю.В. Боровских. – Киев: Наук. думка, 1984. – 302 с.
3. Королук В.С. Слабая сходимость распределений УН-статистик к устойчивым законам / В.С. Королук, Ю.В. Боровских // Теория вероятн. и ее примен. – 1991. – Т. 36, № 3. – С. 577-580.
4. Королук В.С. Скорость сходимости для вырожденных функционалов Мизеса / В.С. Королук, Ю.В. Боровских // Теория вероятн. и ее примен. – 1988. – Т. 33, № 1. – С. 136-146.
5. Komlos J. An approximation of partial sums of independent RV's and the sample DF. I / J. Komlos, P. Major, G. Tusnady // Z. Wahrscheinlichkeits theor. verw. Geb. – 1975. – Vol. 32. – P. 111-131.
6. Komlos J. An approximation of partial sums of independent RV's and sample DF. II / J. Komlos, P. Major, G. Tusnady // Z. Wahrscheinlichkeits theor. verw. Geb. – 1976. – Bd. 34. – P. 33-58.
7. Саханенко А.И. Оценка в принципе инвариантности в терминах срезанных моментов / А.И. Саханенко // Сибирский математический журнал. – 2006. – Т. 40, № 6. – С. 1355-1371.
8. Саханенко А.И. Скорость сходимости в принципе инвариантности для разно распределённых величин с экспоненциальными моментами / А.И. Саханенко // Труды ин-та математики СО АН СССР. – 1984. – Т.3. – С. 4-49.
9. Саханенко А.И. Одна общая оценка в принципе инвариантности моментов / А.И. Саханенко // Сибирский математический журнал. – 2011. – Т. 52, № 4. – С. 876-893.
10. Линке Ю.Ю. Об условиях асимптотической нормальности одношаговых оценок Фишера для однопараметрических семейств распределений / Ю.Ю. Линке, А.И. Саханенко // Сибирский математический журнал. – 2014. – Т. 55, № 11. – С. 464-475.
11. Саханенко А.И. О точности аппроксимации в теореме Коула для взвешенных эмпирических процессов / О.А. Суховершина, А.И. Саханенко // Сибирский математический журнал. – 2015. – Т. 56, № 12. – С. 784-794.
12. Карташов А.С. Об условиях гауссовской аппроксимации ядерных оценок для плотности распределения / А.С. Карташов, А.И. Саханенко // Сибирский математический журнал. – 2015. – Т. 56, № 12. – С. 766-776.
13. Кас М. On deviations between theoretical and empirical distributions. / М.Кас // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. – 1949. – P. 252-257.

14. Allen J.L. Distribution of a M. Kac statistic / J.L. Allen, J.A. Beekman // Ann. Math. Statist. – 1967. – Vol. 38. – P. 1919-1913.
15. Csorgo M. Distribution results and power functions for Kac statistics / M. Csorgo, M. Alvo // Ann. Inst. Statist. Math. – 1970. – Vol. 22. – P. 257-260.
16. Csaki E. On the number of intersections and the ballot theorem / E. Csaki, G. Tusnady // Period. Math. Hungar. – 1972. – Vol. 2. – P. 5-13.
17. Бондарев Б.В. Математические модели в страховании / Б.В. Бондарев. – Донецк: АПЕКС, 2002. – 116 с.
18. Такач Л. Комбинаторные методы в теории случайных процессов / Л. Такач. – М.: Мир, 1971. – 264 с.
19. Колосов А.А. О построении винеровского процесса по конечной последовательности независимых гауссовских величин / А.А. Колосов // Прикладна статистика. Актуарна та фінансова математика. – 2007. – № 1. – С. 97-101.
20. Скороход А.В. Исследования по теории случайных процессов / А.В. Скороход. – Киев: изд-во Киевск. ун-та, 1961. – 215 с.
21. Справочник по теории вероятностей и математической статистике / В.С. Королюк, Н.И. Портенко, А.В. Скороход, А.Ф. Турбин. – М.: Наука, 1985. – 640 с.

*Поступила в редакцию 26.12.2017 г.*

#### ON THE RATE OF CONVERGENCE TO THE LIMITING DISTRIBUTION OF STATISTICS OF M.KAC

***B.V. Bondarev, A.V. Pola***

In this paper we consider a sequence of mutually independent random variables with a general continuous distribution function and a random number of observations, which is described by the Poisson process. An important property of the Poisson flow, which has the name "thinning" as applied to the construction of the empirical distribution function, is studied. The problem of constructing a certain "close" family of Wiener processes on one probabilistic space with M. Kac statistics is solved, and their proximity is estimated. An estimate is obtained for the distribution of the supremum of the M. Kac statistics module.

**Keywords:** Poisson process, thinning, rate of convergence, Kac statistics, Wiener process, probability space.

**Бондарев Борис Владимирович**

Доктор физико-математических наук, профессор;  
ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет»,  
г. Донецк  
E-mail: [bondarev.mart@gmail.com](mailto:bondarev.mart@gmail.com)

**Bondarev Boris Vladimirovich**

Doctor of Physical and Mathematical Sciences,  
Professor;  
Donetsk National University, Donetsk  
E-mail: [bondarev.mart@gmail.com](mailto:bondarev.mart@gmail.com)

**Пола Анастасия Владимировна**

Аспирант кафедры теории вероятностей и  
математической статистики;  
ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет»,  
г. Донецк  
E-mail: [naisy93@mail.ru](mailto:naisy93@mail.ru)

**Pola Anastasia Vladimirovna**

Postgraduate student at the Department of  
Probability and Mathematical Statistics;  
Donetsk National University, Donetsk  
E-mail: [naisy93@mail.ru](mailto:naisy93@mail.ru)

УДК 519.21: 330.322: 330.4: 338.24

## СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДОВ ОПТИМАЛЬНОГО УПРАВЛЕНИЯ ИНВЕСТИЦИОННЫМИ ПОРТФЕЛЯМИ ПРИ УСЛОВИИ ОГРАНИЧЕНИЯ РИСКА

© 2017. *Б.В. Бондарев, Е.А. Тюканько*

Исследуется математическая модель деятельности страховой компании, инвестирующей свои средства в активы фондового рынка. Стоимость рисковых инструментов рынка ценных бумаг описывается модифицированной моделью П. Кларка, в которую добавлена диффузионная составляющая. Усовершенствованные методы финансовой математики позволили найти оптимальное управление портфелем инвестора и цену этих управлений в задаче Р. Мертона в рамках используемой модели стоимости акций.

**Ключевые слова:** метод, оптимальное управление, инвестиционный портфель, риск, финансовый (B,S)-рынок, модель П. Кларка, диффузионная составляющая, функционал стоимости, задача Р. Мертона.

**Введение.** В работах [1, 2] Роберт Мертон рассмотрел задачу оптимизации портфеля инвестора, который имеет возможность вкладывать часть имеющихся у него средств акции, то есть в рисковые активы, а оставшуюся часть средств на банковский счёт под определенную банковскую ставку, также допускается потребление средств с некоторой скоростью, которая зависит от времени и текущего капитала. Для описания цены акции применялась модель П. Самуэльсона [3, 4]. Плата за управление описывалась интегральным функционалом от дисконтированной функции потребления. Оптимизация проводилась за счёт долей вложения и потребления.

Долгое время данная модель П. Самуэльсона была популярна среди исследователей. Например, ее применяли в целях моделирования ценообразования на финансовых рынках, так как она может принимать любые положительные значения и является разумным приближением к реальной динамике цен акций, не учитывающим редкие события. Однако для решения практических задач ее не всегда можно использовать, т.к. в частных случаях реальные статистические данные не подходят для этой модели [5]. Известно, что винеровский процесс входит в модель Самуэльсона как базовая составляющая, а приращения у данного процесса распределены по нормальному закону. С другой стороны было зафиксировано, что на малых временных интервалах, например, до 4 недель, распределение приращений отличается от нормального. М. Кендалл в 1953 г. опубликовал результаты [6], которые подтверждали это отличие. Исследователи отмечают, что большое количество очень малых и достаточно больших приращений расходится с нормальным законом распределения практически на всех фондовых биржах [7].

Для решения данной проблемы П. Кларком была предложена модель [8, 9], в которой винеровский процесс  $W(t)$  воздействовал на другой процесс, а именно  $W(Z(t))$ . Случайный процесс  $Z(t)$  имел неубывающие траектории, которые начинались в нуле, как, например, процесс Пуассона.

Считается, что более адекватной является модифицированная модель П. Кларка, описывающая поведение стоимости акции. В этой модели, в отличие от результатов П. Кларка, имеется диффузионная часть [10]:

$$S(t) = S(0) \exp \left\{ \left( \mu - \frac{\sigma^2}{2} - \lambda [\sqrt{e} - 1] \right) t + W(Z(t)) + \sigma W_1(t) \right\}, \quad (1)$$

где  $S(0)$  – начальная стоимость акции,  $W(t)$  и  $W_1(t)$  – винеровские процессы, независимые друг от друга, а также от  $Z(t)$ , в качестве которого подразумевается пуассоновский процесс с параметром  $\lambda$ . Параметр  $\mu > 0$  описывает локальную доходность. В работе [10] была доказана безарбитражность модели (1).

Модель (1) является более применимой на практике, так как модель, первоначально предложенная П. Кларком, допускает, что в какие-то моменты времени пуассоновская величина, описывающая число событий, равна нулю и цена не меняется, что вообще говоря, не реалистично, поэтому в модель (1) добавлена диффузионная часть. Помимо изменений цены, связанной с событиями, также допускаются изменения, имеющие место каждый день.

В данной работе рассматривается модель функционирования страховой компании, которая вкладывает свои средства на финансовый  $(B, S)$ –рынок [3]. В качестве модели стоимости акции рассматривается модифицированная модель П. Кларка (1). Решена задача Р. Мертона для модели (1), то есть, найдены оптимальные управления и цена управления.

**Постановка задачи Р. Мертона для модифицированной модели П. Кларка.**

Пусть  $\xi(0)$  – начальный объём капитала инвестора, а  $\xi(t)$  – текущий его капитал в определённый момент времени  $t \in [0; T]$ . Предположим, что инвестор распределяет свои активы по следующей схеме:

- управление  $u \in [0; 1]$  – это часть капитала, вкладываемая в акции;
- $1 - u \in [0; 1]$  – часть капитала, помещаемая на банковский счёт под процентную ставку  $r$ .

Определим также скорость (интенсивность) потребления  $u_1(t, x)$  в момент времени  $t \in [0; T]$  при объёме капитала инвестора  $x$ .

Выпишем балансовое уравнение, описывающую эволюцию объёма капитала.

Процесс  $W(Z(t))$  может быть представлен в виде

$$W(Z(t)) = \sum_{i=0}^{Z(t)} \xi_i,$$

где  $\xi_0 = 0$ ,  $\xi_i, i \geq 1$  – независимые  $N(0; 1)$ -распределённые величины.

Сложный пуассоновский процесс представим [11], как

$$\sum_{i=0}^{Z(t)} \xi_i = \int_0^t \int_{-\infty}^{+\infty} \alpha \tilde{\nu}(d\alpha, ds),$$

т.е. через стохастический интеграл по пуассоновской мере  $\nu(A, t)$ , характеризуемой свойствами:

$$M\nu(A, t) = \lambda \int_A \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp \left\{ -\frac{\alpha^2}{2} \right\} d\alpha, \quad \tilde{\nu}(A, t) = \nu(A, t) - M\nu(A, t).$$

Пусть

$$\int_0^{t+\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \alpha v(d\alpha, ds) = \int_0^{t+\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \alpha \tilde{v}(d\alpha, ds) + \lambda \int_0^{t+\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \alpha \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{\alpha^2}{2}} d\alpha ds,$$

причём

$$\lambda \int_0^{t+\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \alpha \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{\alpha^2}{2}} d\alpha ds = 0.$$

Введём процесс

$$\eta(t) = \left( \mu - \lambda \int_{-\infty}^{+\infty} [e^\alpha - 1] \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{\alpha^2}{2}} d\alpha - \frac{\sigma^2}{2} \right) t + \int_0^{t+\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \alpha \tilde{v}(d\alpha, ds) + \sigma W_1(t),$$

тогда случайный процесс, описывающий динамику цены стоимости (1), примет вид

$$S(t) = S(0) e^{\eta(t)}.$$

Применив обобщённую формулу Ито к последнему выражению, получим уравнение, описывающее стоимость акции

$$dS(t) = S(t) \left[ \mu dt + \sigma dW_1(t) + \int_{-\infty}^{+\infty} (e^\alpha - 1) \tilde{v}(d\alpha, dt) \right]. \quad (2)$$

Из уравнения (2) следует

$$\frac{S(t+\Delta t) - S(t)}{S(t)} = \mu \Delta t + \sigma \Delta W_1(t) + \int_{-\infty}^{+\infty} (e^\alpha - 1) \tilde{v}(d\alpha, \Delta t).$$

Тогда можно выписать приращение стоимости акции

$$S(t+\Delta t) \approx S(t) \left[ 1 + \mu \Delta t + \sigma \Delta W_1(t) + \int_{-\infty}^{+\infty} (e^\alpha - 1) \tilde{v}(d\alpha, \Delta t) \right].$$

Часть средств  $u \in [0;1]$  определяет денежную сумму  $u\xi(t)$ . На эту сумму следует приобрести акции в количестве  $u\xi(t)/S(t)$  и поместить на банковский счёт остаток суммы, то есть  $(1-u)\xi(t)$ . Исходя из того, что  $u_1(t, x)$  – это скорость потребления средств в момент времени  $t$  при текущем капитале  $x$ , то можно определить объём расходования средств за промежуток времени  $[t; t+\Delta t]$ . Таким образом [7], расход средств равен  $u_1(t, \xi(t)) \Delta t$ .

Итак, прибыль от покупки данных акций будет иметь вид

$$\frac{u\xi(t)}{S(t)} S(t+\Delta t) = u\xi(t) \left[ 1 + \mu \Delta t + \sigma \Delta W_1(t) + \int_{-\infty}^{+\infty} (e^\alpha - 1) \tilde{v}(d\alpha, \Delta t) \right].$$

С другой стороны, в банк под процентную ставку  $r$  была положена сумма  $(1-u)\xi(t)$  и через время  $\Delta t$  были получены с этой суммы проценты  $(1-u)\xi(t)r\Delta t$ . В итоге получилось общая прибыль от вложений в банк  $(1-u)\xi(t)[1+r\Delta t]$ .

Таким образом, получаем равенство

$$\xi(t+\Delta t) - \xi(t) = u\xi(t) \left[ \mu\Delta t + \sigma\Delta W_1(t) + \int_{-\infty}^{+\infty} (e^\alpha - 1)\tilde{\nu}(d\alpha, \Delta t) \right] + (1-u)\xi(t)r\Delta t - u_1(t, \xi(t))\Delta t,$$

при  $\Delta t \rightarrow 0$  получим эволюцию капитала инвестора

$$d\xi(t) = u\xi(t) \left[ \mu dt + \sigma dW_1(t) + \int_{-\infty}^{+\infty} (e^\alpha - 1)\tilde{\nu}(d\alpha, dt) \right] + (1-u)\xi(t)r dt - u_1(t, \xi(t)) dt. \quad (3)$$

Определи класс функций  $\mathfrak{R}$ :

$$\mathfrak{R} = \left\{ u_1(t, x) : 0 \leq u_1(t, x) \leq C(t)x < +\infty, u_1(t, x) \text{ – непрерывна по } t, \right. \\ \left. \frac{\partial u_1}{\partial x}, \frac{\partial^2 u_1}{\partial x^2} \text{ – непрерывны по совокупности аргументов и ограничены,} \right. \\ \left. 0 < C(s) < C(t) < +\infty, 0 < s < t < T \right\}. \quad (4)$$

Предположим, что интенсивность потребления средств  $u_1(t, x)$  входит в класс функций  $\mathfrak{R}$ . Таким образом, данных ограничений вполне достаточно, чтобы значения, принимаемые случайным процессом  $\xi_{t,x}(s)$ ,  $\xi_{t,x}(t) = x > 0 \quad \forall 0 \leq t \leq s < T$ , были положительными.

Функция  $u_1(t, x) = M \left[ u_1(s, \xi_{t,x}(s)) \right]^\gamma$ ,  $0 \leq t \leq s < T$  является дважды непрерывно-дифференцируемой по  $x$  и дифференцируемой по  $t$  (см. [12], лемма 2, с. 486).

**Нахождение оптимальных управлений в задаче Р. Мертона в случае  $0 < \gamma < 1$ .**

В задаче Р. Мертона инвестор варьируя долей вложения в акции  $0 \leq u \leq 1$  пытается обеспечить максимум функционала качества (потребления).

Определим функционал качества

$$V(t, x, u, u_1) = M \left[ \int_t^T e^{-\rho s} \left[ u_1(s, \xi_{t,x}(s)) \right]^\gamma ds \right], \quad 0 < \gamma < 1,$$

где  $\xi_{t,x}(s)$  – эволюция капитала инвестора при конкретном заданном программном управлении  $0 \leq u \leq 1$ ,  $t$  – начальный момент времени деятельности инвестора,  $T$  – конечный момент времени деятельности инвестора,  $0 < \rho < +\infty$  – коэффициент непрерывного дисконтирования,  $u_1(s, x)$  – скорость потребления в момент времени  $0 \leq t \leq s < T < +\infty$ . Предположим, что выполнены условия (4). Ситуация, когда  $0 < \gamma < 1$ , соответствует такому поведению инвестора, который не склонен к рисковому вложениям капитала [7].

Основная задача управления – найти  $\bar{u}$ ,  $\bar{u}_1(s, x)$ , которые доставляют максимум функционала качества.

Стоимость управления будет следующей

$$\bar{V}(t, x) = \max_{\substack{0 \leq u \leq 1 \\ u_1 \in \mathfrak{R}}} V(t, x, u, u_1) = \max_{\substack{0 \leq u \leq 1 \\ u_1 \in \mathfrak{R}}} M \int_t^T e^{-\rho s} \left[ u_1(s, \xi_{t,x}(s)) \right]^\gamma ds, \quad 0 < \gamma < 1.$$

Уравнение Р. Беллмана при эволюции балансового капитала (3) примет вид

$$\begin{aligned} -\frac{\partial \bar{V}}{\partial t}(t, x) = \max_{u, u_1} \left\{ \frac{\partial \bar{V}}{\partial x} \left[ x(u\mu + (1-u)r) - u_1(t, x) \right] + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \bar{V}}{\partial t^2} x^2 u^2 \sigma^2 + e^{-\rho t} u_1(t, x) + \right. \\ \left. + \lambda \int_{-\infty}^{+\infty} \left[ \bar{V}(t, x + xu(e^\alpha - 1)) - \bar{V}(t, x) - \frac{\partial \bar{V}}{\partial x} xu(e^\alpha - 1) \right] \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{\alpha^2}{2}} d\alpha, \quad \bar{V}(T, x) = 0. \right. \end{aligned} \quad (5)$$

Чтобы найти максимум данного выражения от правой части (5), возьмём частную производную по переменной  $u_1$  и будем иметь

$$-\bar{V}'_x + \gamma e^{-\rho t} u_1^{\gamma-1} = 0.$$

Из последнего выражения можно выразить оптимальное потребление

$$u_1^* = \left( V'_x \frac{e^{\rho t}}{\gamma} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}}.$$

Цену данного управления ищем в следующем виде

$$\bar{V}(t, x) = x^\gamma g(t), \quad g(T) = 0,$$

и получаем

$$u_1^* = \left( V'_x \frac{e^{\rho t}}{\gamma} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}} = x \left( g(t) e^{\rho t} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}}.$$

Частная производная второго порядка от правой части (5) по  $u_1$  равна

$$\left( -\bar{V}'_x + \gamma e^{-\rho t} u_1^{\gamma-1} \right)'_u = \gamma e^{-\rho t} (\gamma-1) u_1^{\gamma-2} < 0, \quad \text{т. к. } 0 < \gamma < 1,$$

тогда в точке  $u_1^* = x \left( g(t) e^{\rho t} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}}$  правая часть (5) достигает максимума при произвольном фиксированном значении  $0 \leq u \leq 1$ . Следовательно,

$$\begin{aligned} \tilde{f}(u) = \max_{u_1} \left\{ \gamma x^\gamma g(t) (u\mu + (1-u)r) - \gamma x^{\gamma-1} g(t) u_1 + \frac{1}{2} \gamma (\gamma-1) x^{\gamma-2} g(t) x^2 u^2 \sigma^2 + \right. \\ \left. + e^{-\rho t} u_1^\gamma + \lambda \int_{-\infty}^{+\infty} \left[ x^\gamma g(t) (1+u(e^\alpha - 1))^\gamma - x^\gamma g(t) - \gamma x^{\gamma-1} g(t) xu(e^\alpha - 1) \right] \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{\alpha^2}{2}} d\alpha \right\} = \end{aligned}$$

$$= x^\gamma g(t) \left\{ \gamma u \mu + \gamma(1-u)r + \frac{1}{2} \gamma(\gamma-1)u^2 \sigma^2 + x^\gamma e^{\frac{\rho t}{\gamma-1}} g(t)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} (1-\gamma) + \right. \\ \left. + \lambda \int_{-\infty}^{+\infty} \left[ \left(1+u(e^\alpha-1)\right)^\gamma - 1 - \gamma u(e^\alpha-1) \right] \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{\alpha^2}{2}} d\alpha \right\}.$$

Обозначим

$$f(u) = \lambda \int_{-\infty}^{+\infty} \left[ \left(1+u(e^\alpha-1)\right)^\gamma - 1 - \gamma u(e^\alpha-1) \right] \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{\alpha^2}{2}} d\alpha + \\ + \gamma u \mu + \gamma(1-u)r + \frac{1}{2} \gamma(\gamma-1)u^2 \sigma^2. \quad (6)$$

Для определения оптимального управления найдём максимум выражения (6).

$$f'(u) = \lambda \gamma \int_{-\infty}^{+\infty} \left[ \left(1+u(e^\alpha-1)\right)^{\gamma-1} - 1 \right] (e^\alpha-1) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{\alpha^2}{2}} d\alpha + \gamma(\mu-r) + \gamma(\gamma-1)u\sigma^2 = 0,$$

либо

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \left(1+u(e^\alpha-1)\right)^{\gamma-1} (e^\alpha-1) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{\alpha^2}{2}} d\alpha + \frac{\mu-r}{\lambda} + \frac{\gamma-1}{\lambda} u\sigma^2 - \sqrt{e} + 1 = 0. \quad (7)$$

Далее найдём производную второго порядка на отрезке  $0 \leq u \leq 1$ ,

$$f''(u) = -(1-\gamma)\lambda\gamma \int_{-\infty}^{+\infty} \left(1+u(e^\alpha-1)\right)^{\gamma-2} (e^\alpha-1)^2 \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{\alpha^2}{2}} d\alpha + \gamma(\gamma-1)\sigma^2.$$

В силу того, что  $\min_{0 \leq u \leq 1} (1+u(e^\alpha-1)) > 0$ ,  $0 \leq u \leq 1$  и  $\psi(u) = 1+u(e^\alpha-1) \geq 0$ ,  $0 \leq u \leq 1$ , то на отрезке  $0 \leq u \leq 1$  производная второго порядка является отрицательной. Значит,  $f'(u)$  убывает. Следовательно, на отрезке  $0 \leq u \leq 1$  график функции  $f(u)$  выпуклый вверх и максимум достижим.

Из уравнения (7) при  $0 \leq u \leq 1$  и  $0 < \gamma < 1$  следует

$$f'(0) = \frac{\mu-r}{\lambda} > 0, \quad f'(1) = e^{\frac{\gamma^2}{2}} - e^{\frac{(\gamma-1)^2}{2}} + \frac{\mu-r}{\lambda} + \frac{\gamma-1}{\lambda} - \sqrt{e} + 1.$$

При  $f'(1) < 0$  корень уравнения (7)  $u^*$  принадлежит интервалу  $(0;1)$ . Максимум функции  $f(u)$  будет в точке  $u^*$ , т. е. максимумом будет  $f(u^*)$ . Если же  $f'(1) > 0$ , то функция  $f(u)$  на  $[0;1]$  возрастает и её максимум расположен в точке 1, т. е.  $f(1)$ , где

$$f(1) = \lambda \left( e^{\frac{\gamma^2}{2}} - 1 - \gamma(\sqrt{e}-1) \right) + \lambda\mu + \frac{1}{2}(\gamma-1)\gamma\sigma^2.$$

Тогда можно сделать вывод, что

1) если  $0 < u^* < 1$ , то максимумом функции  $f(u)$  будет  $f(u^*)$ ;

2) в противном случае ( $u^* \notin (0;1)$ ) максимумом функции  $f(u)$  является

$$f(1) = \lambda \left( e^{\gamma^2/2} - 1 - \gamma(\sqrt{e} - 1) \right) + \lambda\mu + \frac{1}{2}(\gamma - 1)\gamma\sigma^2.$$

Подставив величины оптимальных потреблений в уравнение Беллмана (5), получим дифференциальное уравнение относительно  $g(t)$ :

$$\begin{aligned} -x^\gamma g'(t) = & \gamma x^{\gamma-1} g(t) \left[ x(u^* \mu + (1-u^*)r) - (x^{\gamma-1} g(t) e^{\rho t})^{\frac{1}{\gamma-1}} \right] + \\ & + \frac{1}{2} \gamma(\gamma-1) x^{\gamma-2} g(t) x^2 (u^*)^2 \sigma^2 + e^{-\rho t} (x^{\gamma-1} g(t) e^{\rho t})^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} + \\ & + \lambda \int_{-\infty}^{+\infty} \left[ x^\gamma g(t) (1+u^*(e^\alpha-1))^\gamma - x^\gamma g(t) - \gamma x^{\gamma-1} g(t) x u^*(e^\alpha-1) \right] \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{\alpha^2}{2}} d\alpha, \quad g(T) = 0. \end{aligned}$$

Сокращая обе части уравнения на  $x^\gamma$ , имеем:

$$\begin{aligned} -g'(t) = & \gamma g(t) \left[ u^* \mu + (1-u^*)r \right] + (1-\gamma) g(t) \frac{\gamma}{\gamma-1} e^{\frac{\rho t}{\gamma-1}} + \frac{1}{2} \gamma(\gamma-1) g(t) (u^*)^2 \sigma^2 + \\ & + \lambda \int_{-\infty}^{+\infty} \left[ g(t) (1+u^*(e^\alpha-1))^\gamma - g(t) - \gamma g(t) u^*(e^\alpha-1) \right] \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{\alpha^2}{2}} d\alpha, \quad g(T) = 0. \end{aligned} \quad (8)$$

В силу независимости  $u^*$  от  $t$ , положим

$$\begin{aligned} A = & \frac{1}{2} (u^*)^2 \sigma^2; \quad B = u^* \mu + (1-u^*)r; \\ C = & \lambda \int_{-\infty}^{+\infty} \left[ (1+u^*(e^\alpha-1))^\gamma - 1 - \gamma u^*(e^\alpha-1) \right] \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{\alpha^2}{2}} d\alpha. \end{aligned}$$

Уравнение (8) примет вид:

$$g'(t) = -g(t) [\gamma B + C + \gamma(\gamma-1)A] - (1-\gamma) g(t) \frac{\gamma}{\gamma-1} e^{\frac{\rho t}{\gamma-1}}, \quad g(T) = 0.$$

Сделаем замену

$$\begin{aligned} h(t) = & \left[ g(t) e^{\rho t} \right]^{\frac{1}{1-\gamma}}, \quad g(t) = \left[ h(t) \right]^{1-\gamma} e^{-\rho t}, \\ g'(t) = & (1-\gamma) \left[ h(t) \right]^{-\gamma} h'(t) e^{-\rho t} - \rho \left[ h(t) \right]^{1-\gamma} e^{-\rho t}, \end{aligned}$$

получим

$$\begin{aligned} (1-\gamma) \left[ h(t) \right]^{-\gamma} h'(t) e^{-\rho t} - \rho \left[ h(t) \right]^{1-\gamma} e^{-\rho t} + \left[ h(t) \right]^{1-\gamma} e^{-\rho t} [\gamma(\gamma-1)A + \gamma B + C] + \\ + (1-\gamma) \left[ h(t) \right]^{-\gamma} e^{-\rho t} = 0, \quad h(T) = 0. \end{aligned}$$

Сократим обе части уравнения на  $(1-\gamma)[h(t)]^{-\gamma} e^{-\rho t}$ . В итоге, получим

$$h'(t) + h(t) \frac{\gamma(\gamma-1)A + \gamma B + C - \rho}{1-\gamma} + 1 = 0, \quad h(T) = 0.$$

Обозначим  $K = \frac{\gamma(\gamma-1)A + \gamma B + C - \rho}{1-\gamma}$ , тогда

$$h'(t) + K \cdot h(t) + 1 = 0, \quad h(T) = 0. \quad (9)$$

Решая задачу Коши (9), получим

$$h(t) = \frac{1}{K} \left( e^{K(T-t)} - 1 \right),$$

при условии  $\gamma(\gamma-1)A + \gamma B + C - \rho \neq 0$ , т.е. при  $(1-\gamma)K \neq 0$ . Поэтому

$$g(t) = [h(t)]^{1-\gamma} e^{-\rho t} = K^{\gamma-1} \left( e^{K(T-t)} - 1 \right)^{1-\gamma} e^{-\rho t}, \quad \text{при } (1-\gamma)K \neq 0.$$

Оптимальное управление приобретёт вид

$$u_1^* = x \left( g(t) e^{\rho t} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}} = x \cdot K \left( e^{K(T-t)} - 1 \right)^{-1}, \quad \text{при } (1-\gamma)K \neq 0,$$

и цена этого управления

$$\bar{V}(t, x) = x^\gamma g(t) = x^\gamma K^{\gamma-1} \left( e^{K(T-t)} - 1 \right)^{1-\gamma} e^{-\rho t}, \quad \text{при } (1-\gamma)K \neq 0.$$

Если в (9) положить  $(1-\gamma)K = 0$ , тогда получим следующую задачу Коши

$$h'(t) + 1 = 0, \quad h(T) = 0. \quad (10)$$

Решая (10), имеем  $h(t) = T - t$  и  $g(t) = (T - t)^{1-\gamma} e^{-\rho t}$ . Тогда для этой ситуации оптимальное управление будет таким

$$u_1^* = x(T - t)^{-1},$$

а стоимость управления следующей

$$\bar{V}(t, x) = x^\gamma (T - t)^{1-\gamma} e^{-\rho t}.$$

Введем необходимые обозначения. Пусть  $\bar{u}$  – оптимальная доля средств, вложенных в акции, оставшаяся часть  $1 - \bar{u}$  размещается на банковском счёте, определим  $K$ , где  $0 < \gamma < 1$ ,  $0 < \rho < +\infty$  – коэффициент непрерывного дисконтирования и  $A = \frac{1}{2} (u^*)^2 \sigma^2$ ,

$$B = u^* \mu + (1 - u^*) r, \quad C = \lambda \int_{-\infty}^{+\infty} \left[ \left( 1 + u^* (e^\alpha - 1) \right)^\gamma - 1 - \gamma u^* (e^\alpha - 1) \right] \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{\alpha^2}{2}} d\alpha.$$

На основе полученных результатов сформулируем теорему.

**Теорема.** Пусть процесс

$$dS(t) = S(t) \left[ \mu dt + \sigma dW_1(t) + \int_{-\infty}^{+\infty} (e^\alpha - 1) \tilde{\nu}(d\alpha, dt) \right]$$

описывает динамику стоимости акции, а  $u^*$  – является корнем уравнения

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \left(1 + u(e^\alpha - 1)\right)^{\gamma-1} (e^\alpha - 1) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{\alpha^2}{2}} d\alpha + \frac{\mu - r}{\lambda} + \frac{\gamma - 1}{\lambda} u \sigma^2 - \sqrt{e} + 1 = 0.$$

Тогда если  $0 < u^* < 1$ , то максимальное значение функционала качества достигается при  $\bar{u} = u^*$ , в противном случае (т.е. при  $u^* \notin (0; 1)$ ) максимальное значение функционала качества достигается при  $\bar{u} = 1$ , причем оптимальное управление равно

$$\bar{u}_1(t, x) = x \cdot K \left( e^{K(T-t)} - 1 \right)^{-1}, \text{ при } (1 - \gamma)K \neq 0$$

и

$$\bar{u}_1(t, x) = x(T-t)^{-1}, \text{ при } (1 - \gamma)K = 0,$$

а цена управления равна

$$\bar{V}(t, x) = x^\gamma K^{\gamma-1} e^{-\rho t} \left( e^{K(T-t)} - 1 \right)^{1-\gamma}, \text{ при } (1 - \gamma)K \neq 0$$

и

$$\bar{V}(t, x) = x^\gamma (T-t)^{1-\gamma} e^{-\rho t}, \text{ при } (1 - \gamma)K = 0.$$

**Выводы.** Решена задача Р. Мертона в ситуации, когда поведение стоимости акции описывает модифицированная модель П. Кларка. Найдены в явном виде оптимальные управления и цена этих управлений для упоминаемой модели. В перспективе планируется определить оптимальные управления для случаев, когда инвестор склонен к риску и когда он нейтрален к риску.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Merton R. K. Consumption and Investment with Bankruptcy / R. K. Merton // Industrial Management Review. – 1965. – Vol. 6. – P. 41–49.
2. Merton R. K. Optimum consumption and portfolio rules in a continuous-time model / R. K. Merton // Journal of Economic Theory. – 1971. – Vol. 3. – P. 373–413.
3. Ширяев А. Н. Основы стохастической финансовой математики / А. Н. Ширяев – М.: ФАЗИС. – 1998. – 1017 с.
4. Samuelson P. A. Rational theory of warrant pricing / P. A. Samuelson // Industrial Management Review. – 1965. – Vol. 6. – P. 13–31.
5. Королев В. Ю. Построение моделей распределений биржевых цен при помощи методов асимптотической теории случайного суммирования / В. Ю. Королев // Обзорение прикладной и промышленной математики. – 1997. – Том 4. – Вып. 1. – С. 86–100.
6. Kendall M. G. The analysis of economic time-series. Part 1. Prices // Journal of the Royal Statistical Society. – 1953. – Vol. 96. – P. 11–25.
7. Бондарев Б. В. Стохастическое исчисление в задачах финансовой и актуарной математики. Оценка рисков в страховании / Б. В. Бондарев, О. Е. Сосницкий. – Донецк: ДонНУ. – 2013. – 227 с.
8. Clark P.K. A Subordinated Stochastic Process Model of Cotton Futures Prices / P. K. Clark. – Cambridge Ma.: Harvard University. – 1970.

9. Clark P. K. A Subordinated Stochastic Process Model with finite variance for speculative prices / P. K. Clark. – Econometrica. – 1973. – P. 135–155.
10. Бондарев Б.В. Модифицированная модель П. Кларка. Вероятность разорения страховой компании, работающей на (B,S)-рынке. Модель Лундберга / Б. В. Бондарев, М. И. Хмелина // Вестник Донецкого нац. ун-та. Серия А. Естественные науки. – 2016. – № 1. – С. 3-14.
11. Скороход А. В. Лекції з теорії випадкових процесів / А. В. Скороход. – К.: Либедь-1990. – 168 с.
12. Гихман И. И. Введение в теорию случайных процессов / И. И. Гихман, А. В. Скороход. – М.: Наука. – 1977. – 568 с.

#### IMPROVEMENT OF METHODS OF OPTIMUM INVESTMENT PORTFOLDS MANAGEMENT UNDER THE RISK LIMITATION CONDITIONS

*B.V. Bondarev, E.A. Tyukanko*

The mathematical model of the activity of an insurance company investing its funds in the assets of the stock market is investigated. The cost of risk instruments of the securities market is described by a modified model of P. Clarke, in which a diffusion component is added. Improved methods of financial mathematics made it possible to find the optimal management of the investor's portfolio and the price of these controls in R. Merton's problem within the framework of the used share price model.

**Keywords:** method, optimal control, investment portfolio, risk, financial (B,S)-market, Clarke model, diffusion component, cost functional, R. Merton's problem.

**Бондарев Борис Владимирович**

доктор физико-математических наук, профессор;  
ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет»  
(г. Донецк),  
кафедра теории вероятностей и математической  
статистики  
bondarev.mart@gmail.com  
+38-050-6260732

**Bondarev Boris Vladimirovich**

Doctor of Physical and Mathematical Sciences,  
Donetsk National University, Donetsk

**Тюканько Елена Александровна**

Донецкий национальный университет (г. Донецк),  
студентка кафедры теории вероятностей и мате-  
матической статистики  
tla1994@yandex.ru

**Tyukanko Elena Aleksandrovna**

Donetsk National University, Donetsk  
student at the Department of probability theory and  
mathematical statistics

## М Е Х А Н И К А

УДК 531.38

### НОВЫЕ СЛУЧАИ ИНТЕГРИРУЕМОСТИ УРАВНЕНИЙ ДВИЖЕНИЯ ГИРОСТАТА В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

© 2018. А.В. Зыза

В работе исследуется один класс полиномиальных решений уравнений задачи о движении гиростата в магнитном поле с учетом эффекта Барнетта-Лондона. Условия существования этого класса получены в виде системы алгебраических уравнений на параметры задачи и параметры решения. Построены четыре новых решения рассматриваемой задачи, которые описываются эллиптическими и гиперэллиптическими функциями времени.

**Ключевые слова:** полиномиальное решение, первые интегралы, гиростат, инвариантное соотношение, эффект Барнетта-Лондона, эллиптические функции времени.

**Введение.** Моделирование движений гиростата, имеющего неподвижную точку, под действием достаточно широкого класса сил приводит к исследованию решений обыкновенных дифференциальных уравнений высокого порядка. В качестве примера может быть рассмотрен класс дифференциальных уравнений, описывающих задачу о движении твердого тела в магнитном поле с учетом эффекта Барнетта-Лондона [1–6].

Важным свойством указанного класса дифференциальных уравнений является шестой порядок системы дифференциальных уравнений, которая допускает только два первых интеграла. Поскольку интеграл энергии отсутствует, то наличие дополнительного интеграла, полученного при определенных условиях на параметры задачи, не позволяет получить решение в квадратурах. Это обстоятельство объясняет актуальность построения частных решений в замкнутом виде [7–17]. Среди частных решений дифференциальных уравнений задачи о движении гиростата в магнитном поле с учетом эффекта Барнетта-Лондона отдельно выделяют решения полиномиальной структуры, поскольку они являются обобщением полиномиальных решений классической задачи динамики твердого тела и задачи динамики тяжелого гиростата [7, 8, 11–17].

В данной статье начато изучение нового класса полиномиальных решений, который обобщает класс решений полиномиальной структуры Стеклова-Ковалевского-Горячева [18]. Построены четыре новых решения указанного класса в рассматриваемой задаче.

**Постановка задачи.** Рассмотрим движение гиростата в магнитном поле с учетом эффекта Барнетта-Лондона. Эффект Барнетта-Лондона состоит в том, что первоначально немагнитные и сверхпроводящие твердые тела при движении в магнитном поле намагничиваются вдоль оси вращения. Возникающая при вращении намагниченность линейно зависит от угловой скорости тела. Магнитный момент тела при взаимодействии с внешним магнитным полем будет стремиться к направлению вектора напряженности магнитного поля. Взаимодействие вызванной вращением тела намагниченности с внешним магнитным полем приводит к прецессии вектора кинетического момента тела вокруг вектора поля [3].

Уравнения такого движения гиростата запишем в векторном виде [4–6]

$$A\dot{\omega} = (A\omega + \lambda) \times \omega + B\omega \times v + v \times (Cv - s), \quad \dot{v} = v \times \omega. \quad (1)$$

Эти уравнения допускают два первых интеграла

$$\mathbf{v} \cdot \mathbf{v} = 1, \quad (A\boldsymbol{\omega} + \boldsymbol{\lambda}) \cdot \mathbf{v} = k_0. \quad (2)$$

Изменение полной энергии гиростата определяется соотношением

$$\left[ (A\boldsymbol{\omega} \cdot \boldsymbol{\omega}) - 2(\mathbf{s} \cdot \mathbf{v}) + (C\mathbf{v} \cdot \mathbf{v}) \right]' = 2(B\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{v}) \cdot \boldsymbol{\omega}, \quad (3)$$

поэтому уравнения (1) не имеют интеграла энергии.

В уравнениях (1)–(3) обозначено:  $A = \text{diag}(A_1, A_2, A_3)$  – тензор инерции гиростата, построенный в неподвижной точке;  $\boldsymbol{\omega} = (p, q, r)$  – угловая скорость гиростата;  $\mathbf{v} = (v_1, v_2, v_3)$  – единичный вектор, характеризующий направление магнитного поля;  $\boldsymbol{\lambda} = (\lambda_1, 0, 0)$  – гиростатический момент;  $\mathbf{s} = (s_1, 0, 0)$  – вектор, коллинеарный вектору обобщенного центра масс; матрица  $B = \text{diag}(B_1, B_2, B_3)$  характеризует магнитный момент гиростата  $\mathbf{B} = B \cdot \boldsymbol{\omega}$ ; матрица  $C = \text{diag}(C_1, C_2, C_3)$  характеризует ньютоновское притяжение гиростата неподвижным центром;  $k_0$  – постоянная интеграла площадей; точка над переменными обозначает относительную производную.

Поскольку для уравнений (1) в общем случае допустимы два первых интеграла (2), то для этих дифференциальных уравнений недостаточно построение дополнительного первого интеграла [18]. Если же для динамического уравнения из (1) имеет место равенство  $B = \alpha^* E$  ( $E$  – единичная матрица,  $\alpha^*$  – некоторый параметр), то из соотношения (3) вытекает интеграл энергии уравнений (1). Тогда они по своей структуре будут совпадать с уравнениями задачи о движении гиростата под действием потенциальных и гироскопических сил. В этом случае полученные для уравнений (1) результаты следует сопоставлять с результатами, указанными в монографии [6].

Запишем уравнения (1) и геометрический интеграл из (2) в скалярном виде:

$$\left. \begin{aligned} A_1 \dot{p} &= (A_2 - A_3)qr + B_2qv_3 - B_3rv_2 + (C_3 - C_2)v_2v_3, \\ A_2 \dot{q} &= (A_3 - A_1)pr + B_3rv_1 - B_1pv_3 + (C_1 - C_3)v_1v_3 - s_1v_3 - \lambda_1r, \\ A_3 \dot{r} &= (A_1 - A_2)pq - B_2qv_1 + B_1pv_2 + (C_2 - C_1)v_1v_2 + s_1v_2 + \lambda_1q; \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

$$\dot{v}_1 = rv_2 - qv_3, \quad \dot{v}_2 = pv_3 - rv_1, \quad \dot{v}_3 = qv_1 - pv_2; \quad (5)$$

$$v_1^2 + v_2^2 + v_3^2 = 1. \quad (6)$$

Поставим задачу об исследовании условий существования у уравнений (4), (5) решений вида

$$\begin{aligned} q^2 &= Q(p) = \sum_{k=0}^n b_k p^k, \quad r^2 = R(p) = \sum_{i=0}^m c_i p^i, \quad v_1 = \varphi(p) = \sum_{j=0}^l a_j p^j, \\ v_2 &= \frac{\psi(p)}{p} q, \quad v_3 = \frac{\varkappa(p)}{p} r, \quad \psi(p) = \sum_{i=0}^{n_1} g_i p^i, \quad \varkappa(p) = \sum_{j=0}^{m_1} f_j p^j, \end{aligned} \quad (7)$$

где  $n, m, l, n_1, m_1$  – натуральные числа или нули;  $b_k, c_i, a_j, g_i, f_j$  – неизвестные постоянные.

Если для свободных членов полиномов  $\psi(p)$  и  $\varkappa(p)$  из (7) имеет место соотношение  $g_0^2 + f_0^2 = 0$ , то условия существования указанного класса полиномиальных решений в рассматриваемой задаче полностью изучены в работах [8, 11, 14].

Подставим выражения (7) в уравнения (4)–(6)

$$\dot{p} = \Phi(p)(p\varphi'(p))^{-1} \sqrt{Q(p)R(p)}, \quad \Phi(p) = \psi(p) - \varkappa(p); \quad (8)$$

$$\left. \begin{aligned} (Q(p)\psi(p)p^{-2})' \Phi(p) &= 2\varphi'(p)\psi(p)(\varkappa(p) - \varphi(p)), \\ (R(p)\varkappa^2(p)p^{-2})' \Phi(p) &= 2\varphi'(p)\varkappa(p)(\varphi(p) - \psi(p)); \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

$$A_1\Phi(p)p = \varphi'(p)\left[(C_3 - C_2)\psi(p)\varkappa(p) + (B_2\varkappa(p) - B_3\psi(p))p + (A_2 - A_3)p^2\right]; \quad (10)$$

$$\left. \begin{aligned} A_2Q'(p)\Phi(p) &= 2\varphi'(p)\left[(C_1 - C_3)\varphi(p)\varkappa(p) - \varkappa(p)(B_1p + s_1) + \right. \\ &\quad \left. + (B_3\varphi(p) - \lambda_1)p + (A_3 - A_1)p^2\right], \\ A_3R'(p)\Phi(p) &= 2\varphi'(p)\left[(C_2 - C_1)\varphi(p)\psi(p) + \psi(p)(B_1p + s_1) - \right. \\ &\quad \left. - (B_2\varphi(p) - \lambda_1)p + (A_1 - A_2)p^2\right]; \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

$$(\varphi^2(p) - 1)p^2 + Q(p)\psi^2(p) + R(p)\varkappa^2(p) = 0. \quad (12)$$

В уравнениях (8)–(11) штрихом обозначена производная от соответствующей функции по независимой переменной  $p$  – первой компоненте вектора угловой скорости гиростата.

Если функции  $Q(p)$ ,  $R(p)$ ,  $\varphi(p)$ ,  $\psi(p)$ ,  $\varkappa(p)$  определены, то зависимость  $p$  от времени устанавливаем из дифференциального уравнения (8).

**Первое новое частное решение.** *Вариант*  $n = 5$ ,  $m = 4$ ,  $l = 3$ ,  $n_1 = 1$ ,  $m_1 = 2$ . Рассмотрим случай, когда максимальные степени полиномов решения (7) таковы:  $n = 5$ ,  $m = 4$ ,  $l = 3$ ,  $n_1 = 1$ ,  $m_1 = 2$ . Тогда многочлены этого решения имеют вид

$$\begin{aligned} Q(p) &= b_5p^5 + b_4p^4 + b_3p^3 + b_2p^2 + b_1p + b_0, \quad R(p) = c_4p^4 + c_3p^3 + c_2p^2 + c_1p + c_0, \\ \varphi(p) &= a_3p^3 + a_2p^2 + a_1p + a_0, \quad \psi(p) = g_1p + g_0, \quad \varkappa(p) = f_2p^2 + f_1p + f_0. \end{aligned} \quad (13)$$

С учетом (13) запишем первое динамическое уравнение (10) так

$$\Phi(p) = (d_3p^3 + d_2p^2 + d_1p + d_0)(A_1p)^{-1} \varphi'(p), \quad (14)$$

где

$$\begin{aligned} d_3 &= (B_2 + \alpha g_1)f_2, \quad \alpha = C_3 - C_2, \quad d_2 = \alpha(g_0f_2 + g_1f_1) + B_2f_1 - B_3g_1 + A_2 - A_3, \\ d_1 &= \alpha(g_0f_1 + g_1f_0) + B_2f_0 - B_3g_0, \quad d_0 = \alpha g_0f_0. \end{aligned}$$

Соотношение (14) позволяет упростить другие уравнения исследуемой системы. Вначале исключим функцию  $\Phi(p)$  из уравнений (9), (11). Затем подставим в упрощенные уравнения и уравнения (12), (14) полиномы из (13). Требование того, чтобы полученные равенства были тождествами по  $p$ , приводит к следующей системе уравнений на параметры задачи и коэффициенты решения (7), (13):

$$\begin{aligned} a_3d_3 &= 0, \quad 2a_2d_3 + 3a_3d_2 = 0, \quad a_1d_3 + 2a_2d_2 + 3a_3d_1 + A_1f_2 = 0, \\ a_1d_2 + 2a_2d_1 + 3a_3d_0 + A_1(f_1 - g_1) &= 0, \quad a_1d_1 + 2a_2d_0 + A_1(f_0 - g_0) = 0, \\ a_1d_0 &= 0, \quad b_5g_1d_3 = 0, \quad \gamma_3d_3 + 5b_5g_1d_2 = 0, \quad \gamma_2d_3 + \gamma_3d_2 + 5b_5g_1d_1 + 2A_1a_3 = 0, \\ \gamma_1d_3 + \gamma_2d_2 + \gamma_3d_1 + 5b_5g_1d_0 + 2A_1(a_2 - f_2) &= 0, \quad -2b_0g_0d_2 + b_1(g_1d_0 - g_0d_1) = 0, \\ b_1g_1d_3 + \gamma_1d_2 + \gamma_2d_1 + \gamma_3d_0 + 2A_1(a_1 - f_1) &= 0, \quad g_0(b_0d_1 + b_1d_0) = 0, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & b_1(g_1d_2 - g_0d_3) + \gamma_1d_1 + \gamma_2d_0 + 2A_1(a_0 - f_0) = 0, \quad b_0g_0d_0 = 0, \quad c_4f_2d_3 = 0, \\
 & -2b_0g_0d_3 + b_1(g_1d_1 - g_0d_2) + \gamma_1d_0 = 0, \quad \eta_3d_3 + 6c_4f_2d_2 = 0, \\
 & \eta_2d_3 + \eta_3d_2 + 6c_4f_2d_1 - 2A_1a_3 = 0, \quad \eta_1d_3 + \eta_2d_2 + \eta_3d_1 + 6c_4f_2d_0 - 2A_1a_2 = 0, \\
 & \quad \eta_0d_3 + \eta_1d_2 + \eta_2d_1 + \eta_3d_0 + 2A_1(g_1 - a_1) = 0, \\
 & \quad -c_1f_0d_3 + \eta_0d_2 + \eta_1d_1 + \eta_2d_0 + 2A_1(g_0 - a_0) = 0, \\
 & -2c_0f_0d_3 - c_1f_0d_2 + \eta_0d_1 + \eta_1d_0 = 0, \quad -2c_0f_0d_2 - c_1f_0d_1 + \eta_0d_0 = 0, \quad c_0f_0d_0 = 0, \\
 & \quad f_0(2c_0d_1 + c_1d_0) = 0, \quad b_5d_3 = 0, \quad A_2(4b_4d_3 + 5b_5d_2) - 2A_1\beta a_3f_2 = 0, \\
 & \quad A_2(3b_3d_3 + 4b_4d_2 + 5b_5d_1) - 2A_1(a_3B_3 + \beta(a_2f_2 + a_3f_1)) = 0, \tag{15} \\
 & A_2(2b_2d_3 + 3b_3d_2 + 4b_4d_1 + 5b_5d_0) - 2A_1(a_2B_3 - f_2B_1 + \beta(a_1f_2 + a_2f_1 + a_3f_0)) = 0, \\
 & \quad A_2(b_1d_3 + 2b_2d_2 + 3b_3d_1 + 4b_4d_0) - \\
 & \quad -2A_1(a_1B_3 - f_1B_1 + \beta(a_0f_2 + a_1f_1 + a_2f_0) - f_2s_1 + A_3 - A_1) = 0, \\
 & A_2(b_1d_2 + 2b_2d_1 + 3b_3d_0) - 2A_1(a_0B_3 - f_0B_1 + \beta(a_0f_1 + a_1f_0) - f_1s_1 - \lambda_1) = 0, \\
 & \quad A_2(b_1d_1 + 2b_2d_0) - 2A_1(\beta a_0 - s_1)f_0 = 0, \quad b_1d_0 = 0, \quad c_4d_3 = 0, \\
 & \quad A_3(3c_3d_3 + 4c_4d_2) + 2A_1(B_2 + (\alpha + \beta)g_1)a_3 = 0, \\
 & \quad A_3(2c_2d_3 + 3c_3d_2 + 4c_4d_1) + 2A_1((\alpha + \beta)(a_2g_1 + a_3g_0) + a_2B_2) = 0, \\
 & A_3(c_1d_3 + 2c_2d_2 + 3c_3d_1 + 4c_4d_0) + 2A_1((\alpha + \beta)(a_1g_1 + a_2g_0) + a_1B_2 - g_1B_1 + A_2 - A_1) = 0, \\
 & \quad A_3(c_1d_2 + 2c_2d_1 + 3c_3d_0) + 2A_1((\alpha + \beta)(a_0g_1 + a_1g_0) + a_0B_2 - g_0B_1 - g_1s_1 - \lambda_1) = 0, \\
 & \quad A_3(c_1d_1 + 2c_2d_0) + 2A_1((\alpha + \beta)a_0 - s_1)g_0 = 0, \quad c_1d_0 = 0, \\
 & (b_0g_1 + 2b_1g_0)g_1 + b_2g_0^2 + a_0^2 + c_0(2f_0f_2 + f_1^2) + 2c_1f_0f_1 + c_2f_0^2 - 1 = 0.
 \end{aligned}$$

Здесь

$$\begin{aligned}
 \gamma_3 &= 3b_5g_0 + 4b_4g_1, \quad \gamma_2 = 3b_3g_1 + 2b_4g_0, \quad \gamma_1 = 2b_2g_1 + b_3g_0, \quad \eta_3 = 5c_3f_2 + 4c_4f_1, \\
 \eta_2 &= 4c_2f_2 + 3c_3f_1 + 2c_4f_0, \quad \eta_1 = 3c_1f_2 + 2c_2f_1 + c_3f_0, \quad \eta_0 = 2c_0f_2 + c_1f_1, \quad \beta = C_1 - C_3.
 \end{aligned}$$

Система уравнений (15) при  $f_0 = 0$  разрешила относительно параметров  $A_1, B_2, B_3$ . Обозначая  $\mu_1 = B_2 + B_3, \mu_2 = 3A_1 - 4A_3$  запишем решение этой системы в виде:

$$\begin{aligned}
 & d_3 = 0, \quad d_2 = 0, \quad d_0 = 0, \quad b_0 = 0, \quad b_1 = 0, \quad \beta = 0, \\
 & \alpha = 6B_2B_3(5A_3)^{-1}, \quad A_2 = \frac{5}{6}A_3, \quad B_1 = -(3(2A_1 - 3A_3)B_3 - A_3B_2)B_3(\mu_1A_3)^{-1}, \\
 & A_3 = \frac{3A_1}{10(135B_2^3 - 270B_2^2B_3 + 267B_2B_3^2 + 28B_3^3)} \left[ 348B_2^3 - 676B_2^2B_3 + 666B_2B_3^2 + 80B_3^3 + \right. \\
 & \quad \left. + \mu_1(1629B_2^4 - 3144B_2^3B_3 + 3076(B_2B_3)^2 + 352B_2B_3^3 + 128B_3^4)^{\frac{1}{2}} \right], \\
 & b_5 = -(6\mu_2B_2)^2(B_3f_2)^3(\mu_1^2A_3^5)^{-1}, \quad b_4 = -18\mu_2^2(3B_2 + 2B_3)B_2(B_3f_2)^2(\mu_1A_3^2)^{-2}, \\
 & \quad b_3 = -2B_3f_2(5\mu_1^2A_3^3)^{-1} \left[ 90B_3(19B_2 - 4B_3)A_1^2 - \right.
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & -3\left(B_2^2 + 1497B_2B_3 - 344B_3^2\right)A_1A_3 + 20B_3\left(147B_2 - 37B_3\right)A_3^2 \Big], \\
 b_2 = & -\frac{1}{100\mu_1^2\mu_2B_2A_3^2} \Big[ 9\left(11B_2^3 + 3228B_2^2B_3 + 2048B_2B_3^2 + 2656B_3^3\right)A_1^3 - \\
 & -60\left(6B_2^3 + 1795B_2^2B_3 + 1102B_2B_3^2 + 1608B_3^3\right)A_1^2A_3 + \\
 +20\left(15B_2^3 + 6622B_2^2B_3 + 3939B_2B_3^2 + 6512B_3^3\right)A_1A_3^2 - & 1200B_3\left(45B_2^2 + 26B_2B_3 + 49B_3^2\right)A_3^3 \Big], \\
 c_4 = & -\left(5\mu_2B_2B_3f_2\mu_1^{-1}A_3^{-2}\right)^2, \\
 c_3 = & -10\mu_2\left(3\left(11B_2 + 6B_3\right)A_1 - 5\left(9B_2 + 5B_3\right)A_3\right)B_2B_3f_2\left(3\mu_1^2A_3^3\right)^{-1}, \\
 c_2 = & -\frac{1}{12\left(\mu_1A_3\right)^2} \Big[ 9\left(11B_2^2 + 492B_2B_3 - 144B_3^2\right)A_1^2 - 120\left(3B_2^2 + 98B_2B_3 - 30B_3^2\right)A_1A_3 + \\
 +100\left(3B_2^2 + 78B_2B_3 - 25B_3^2\right)A_3^2 \Big]; & c_1 = -\mu_3\left(270\mu_1^2\mu_2B_2B_3A_3f_2\right)^{-1}, \quad c_0 = \Delta_1f_2^{-2}, \quad (16) \\
 a_3 = & -5\mu_2B_2B_3f_2^2\left(\mu_1A_3^2\right)^{-1}, \quad a_2 = \left(25A_3 - 18A_1\right)f_2A_3^{-1}, \quad a_1 = -25\mu_2\left(3\mu_1\right)^{-1}, \\
 a_0 = & \Delta_2f_2^{-1}, \quad g_1 = -5A_3\left(6B_3\right)^{-1}, \quad g_0 = \Delta_3f_2^{-1}, \\
 f_1 = & -\left(3\left(B_2 - 24B_3\right)A_1 + 100B_3A_3\right)A_3\left(30\mu_2B_2B_3\right)^{-1}, \quad f_2 = \sqrt{\Delta_1f_1^2 + \Delta_2^2 + b_2\Delta_3^2}, \\
 s_1 = & -\left[3\left(5B_2^2 + 36B_2B_3 - 4B_3^2\right)A_1 - 5\left(3B_2^2 + 27B_2B_3 - 4B_3^2\right)A_3\right]\left(15\mu_1B_2f_2\right)^{-1}, \\
 \lambda_1 = & -\frac{A_3}{1350\mu_1\mu_2B_2B_3f_2} \Big[ 9\left(15B_2^3 - 252B_2^2B_3 - 704B_2B_3^2 - 112B_3^3\right)A_1^2 - \\
 -15\left(9B_2^3 - 433B_2^2B_3 - 1122B_2B_3^2 - 160B_3^3\right)A_1A_3 - & 100B_3\left(3B_2 + 7B_3\right)\left(15B_2 + 2B_3\right)A_3^2 \Big].
 \end{aligned}$$

Здесь

$$\begin{aligned}
 \mu_3 = & 27\left(11B_2^3 + 1728B_2^2B_3 - 1152B_2B_3^2 + 2256B_3^3\right)A_1^3 - \\
 & -540\left(2B_2^3 + 324B_2^2B_3 - 243B_2B_3^2 + 460B_3^3\right)A_1^2A_3 + \\
 +900\left(B_2^3 + 242B_2^2B_3 - 203B_2B_3^2 + 376B_3^3\right)A_1A_3^2 - & 2000B_3\left(45B_2^2 - 42B_2B_3 + 77B_3^2\right)A_3^3, \\
 \Delta_1 = & -\frac{\left(3\left(B_2 - 24B_3\right)A_1 + 100B_3A_3\right)\mu_3}{16200\left(\mu_1\mu_2B_2B_3\right)^2}, \\
 \Delta_2 = & -\frac{A_3}{5400\mu_1\left(\mu_2B_2B_3\right)^2} \Big[ 27\left(11B_2^3 + 3228B_2^2B_3 + 9648B_2B_3^2 + 1056B_3^3\right)A_1^3 - \\
 & -540\left(2B_2^3 + 599B_2^2B_3 + 1872B_2B_3^2 + 200B_3^3\right)A_1^2A_3 + \\
 +900\left(B_2^3 + 1453B_2^2B_3 + 442B_2B_3^2 + 152B_3^3\right)A_1A_3^2 - & 2000B_3\left(81B_2^2 + 282B_2B_3 + 29B_3^2\right)A_3^3 \Big], \\
 \Delta_3 = & -5A_3^2\left(9B_2B_3\right)^{-1}.
 \end{aligned}$$

Зависимость  $p = p(t)$  получим из дифференциального уравнения

$$\dot{p} = d_1 A_1^{-1} \sqrt{(b_5 p^3 + b_4 p^2 + b_3 p + b_2)(c_4 p^4 + c_3 p^3 + c_2 p^2 + c_1 p + c_0)}, \quad (17)$$

$$d_1 = \mu_1 A_1 A_3^2 (15 \mu_2 B_2 B_3 f_2)^{-1}.$$

Решение (7), (13), (16), (17) при условиях

$$A_3 > 0, \quad b_2 > 0, \quad c_0 > 0, \quad \Delta_1 f_1^2 + \Delta_2^2 + b_2 \Delta_3^2 > 0, \quad (18)$$

будет действительным.

Укажем числовой пример решения (7), (13), (16)–(18) уравнений (4), (5). Пусть

$$A_1 = a, \quad B_2 = b, \quad B_3 = -5b, \quad (a > 0, b > 0). \quad (19)$$

Тогда из (7), (13), (16) получим:

$$A_2 = \frac{5189 - 2\gamma}{9320} a, \quad A_3 = \frac{3(5189 - 2\gamma)a}{23300}, \quad B_1 = \frac{5(2027 + 20\gamma)b}{4533},$$

$$C_1 = C_3, \quad \alpha = C_3 - C_2 = -\frac{8(5189 + 2\gamma)b^2}{4533a}; \quad (20)$$

$$\lambda = \left( \frac{3(-39195823 + 7644\gamma)a^2}{108578 \cdot 10^4 bf}; 0; 0 \right), \quad s = \left( -\frac{(19413 + 116\gamma)a}{23300f}; 0; 0 \right),$$

$$\gamma = \sqrt{130249}, \quad q^2 = p^2 Q^*(p), \quad r^2 = R(p),$$

$$Q^*(p) = b_5 p^3 + b_4 p^2 + b_3 p + b_2, \quad R(p) = c_4 p^4 + c_3 p^3 + c_2 p^2 + c_1 p + c_0, \quad (21)$$

$$v_1 = a_3 p^3 + a_2 p^2 + a_1 p + a_0, \quad v_2 = (g_1 p + g_0) \sqrt{Q^*(p)}, \quad v_3 = (f p + f_1) \sqrt{R(p)},$$

$$b_5 = \frac{32 \cdot 10^5 (1962045147564329 + 5425835188622\gamma)(bf)^3}{5741823653144573679a^3},$$

$$b_4 = \frac{56 \cdot 10^4 (332047883693 + 917660324\gamma)(bf)^2}{422223961551921a^2},$$

$$b_3 = -\frac{16(170975715836 + 444699473\gamma)bf}{10349387493a}, \quad b_2 = \frac{348299090074 + 691358032\gamma}{7705533375},$$

$$c_4 = -\frac{10^6 (332047883693 + 917660324\gamma)(bf)^2}{3800015653967289a^2},$$

$$c_3 = -\frac{2 \cdot 10^3 (8898822716 + 24186263\gamma)bf}{838300386933a}, \quad c_2 = \frac{1256991842 + 3351656\gamma}{61644267},$$

$$c_1 = -\frac{(7359305257 + 14774851\gamma)a}{1188212625bf}, \quad c_0 = \frac{(239696807269 + 83294167\gamma)a^2}{12215025 \cdot 10^4 (bf)^2},$$

$$a_3 = -\frac{10^3 (392498 + 1169\gamma)bf^2}{61644267a}, \quad a_2 = -\frac{(3737 + 16\gamma)f}{1511},$$

$$a_1 = \frac{(318 + \gamma)a}{466b}, \quad a_0 = -\frac{(-11158860014 + 27159823\gamma)a^2}{271445 \cdot 10^5 b^2 f},$$

$$g_1 = \frac{(5189 - 2\gamma)a}{46600b}, \quad g_0 = \frac{(27446717 - 20756\gamma)a^2}{54289 \cdot 10^4 b^2 f},$$

$$f_1 = \frac{3(94191-172\gamma)a}{233 \cdot 10^3 b}, \quad f = \frac{9(36758667037890539938-89629430092036341\gamma)^{1/2} a^2}{271445 \cdot 10^5 b^2}.$$

Так как зависимость  $p = p(t)$  находится из уравнения

$$\dot{p} = \frac{(-392498+1169\gamma)a}{1165 \cdot 10^3 bf} \sqrt{Q^*(p)R(p)}, \quad (22)$$

то действительность решения (19)–(22) вытекает из условия, что функции  $Q^*(p)$  и  $R(p)$  в (21), (22) при  $p=0$  – положительны. При этом  $p(t)$  – функция времени, полученная в результате обращения гиперэллиптического интеграла.

Приведенный пример (19)–(22) характеризуется двумя произвольными положительными параметрами  $a$  и  $b$ .

Зависимость всех переменных задачи от времени устанавливается подстановкой  $p = p(t)$  в равенства (21).

**Второе и третье новые решения.** Вариант  $n = m = 4$ ,  $l = 2$ ,  $n_1 = m_1 = 1$ . Рассмотрим теперь случай, когда степени полиномов (7) таковы  $n = m = 4$ ,  $l = 2$ ,  $n_1 = m_1 = 1$ . Тогда полиномы решения (7) примут вид

$$Q(p) = b_4 p^4 + b_3 p^3 + b_2 p^2 + b_1 p + b_0, \quad R(p) = c_4 p^4 + c_3 p^3 + c_2 p^2 + c_1 p + c_0, \\ \varphi(p) = a_2 p^2 + a_1 p + a_0, \quad \psi(p) = g_1 p + g_0, \quad \varkappa(p) = f_1 p + f_0. \quad (23)$$

Для нахождения коэффициентов многочленов из (23) и параметров рассматриваемой задачи воспользуемся условиями системы (15) при  $d_3 = 0$ ,  $d_2 = 0$ ,  $b_5 = 0$ ,  $f_2 = 0$ .

**Рассмотрим вариант**  $g_0 \neq 0$ ,  $f_0 \neq 0$ . Тогда система уравнений (15) разрешима относительно параметров  $A_1$ ,  $A_3$ ,  $B_2$ ,  $B_3$ ,  $g_0$ . Обозначая  $h = \frac{g_0}{f_0}$  запишем ее решение.

$$A_2 = A_3, \quad \alpha = 0, \quad b_0 = 0, \quad b_1 = 0, \quad c_0 = 0, \quad c_1 = 0, \quad b_4 = -\frac{(B_2 - B_3)A_1^2}{4(B_2 - hB_3)^2 B_2 f_0^2}, \\ c_4 = \frac{(B_2 - B_3)A_1^2}{4(B_2 - hB_3)^2 B_3 f_0^2}, \quad b_3 = \frac{\left[ ((3B_2 + B_3)A_1 - 2(2B_2 + B_3)A_3)h - 2B_2(2A_1 - 3A_3) \right] B_3 A_1}{(B_2 - hB_3)^2 B_2 A_3 f_0}, \\ c_3 = \frac{\left[ 2B_3(3A_3 - 2A_1)h + (B_2 + 3B_3)A_1 - 2(B_2 + 2B_3)A_3 \right] B_2 A_1}{(B_2 - hB_3)^2 B_3 A_3 f_0}, \\ b_2 = \frac{3A_1 - 4A_3}{(B_2 - B_3)(B_2 - hB_3)^2 B_2 (5A_1 - 8A_3) A_3^2} \times \\ \times \left\{ -B_3^2 \left( (15B_2^2 + 10B_2 B_3 - B_3^2) A_1^2 - 2(22B_2^2 + 19B_2 B_3 - B_3^2) A_1 A_3 + 32B_2(B_2 + B_3) A_3^2 \right) h^2 - \right. \\ \left. - 2B_2 B_3 (A_1 - 2A_3) \left( (3B_2 + B_3)(B_2 - 7B_3) A_1 - 4(B_2^2 - 6B_2 B_3 - 3B_3^2) A_3 \right) h + \right. \\ \left. + 2B_2^2 \left( (B_2^2 - 5B_3^2) (3A_1^2 + 8A_3^2) - (10B_2^2 - B_2 B_3 - 49B_3^2) A_1 A_3 \right) \right\},$$

$$\begin{aligned}
 c_2 = & -\frac{3A_1 - 4A_3}{(B_2 - B_3)(B_2 - hB_3)^2 B_3 (5A_1 - 8A_3) A_3^2} \times \\
 & \times \left\{ -2B_3^2 \left( (5B_2^2 - B_3^2) (3A_1^2 + 8A_3^2) - (49B_2^2 + B_2B_3 - 10B_3^2) A_1 A_3 \right) h^2 + \right. \\
 & + 2B_2B_3 (A_1 - 2A_3) \left( (B_2 + 3B_3) (7B_2 - B_3) A_1 - 4(3B_2^2 + 6B_2B_3 - B_3^2) A_3 \right) h + \\
 & \left. + B_2^2 \left( (B_2^2 - 10B_2B_3 - 15B_3^2) A_1^2 - 2(B_2^2 - 19B_2B_3 - 22B_3^2) A_1 A_3 - 32(B_2 + B_3) B_3 A_3^2 \right) \right\}, \\
 a_2 = & -\frac{(B_2 - B_3) A_1^2 A_3}{4(B_2 - hB_3) B_2 B_3 (3A_1 - 4A_3) f_0}, \quad a_1 = \frac{(h-1) A_1}{B_2 - hB_3}, \\
 a_0 = & \frac{(3A_1 - 4A_3) f_0}{(B_2 - B_3)(B_2 - hB_3) B_2 B_3 (5A_1 - 8A_3) A_3} \times \\
 & \times \left\{ -B_3^2 \left( (5B_2^2 - B_3^2) A_1 - 2(4B_2^2 + B_2B_3 - B_3^2) A_3 \right) h^2 - \right. \\
 & \left. - B_2B_3 (B_2^2 - 10B_2B_3 + B_3^2) (A_1 - 2A_3) h + B_2^3 \left( (B_2^2 - 5B_3^2) A_1 - 2(B_2^2 - B_2B_3 - 4B_3^2) A_3 \right) \right\}, \\
 g_1 = & -\frac{A_1 A_3}{2B_3 (3A_1 - 4A_3)}, \quad f_1 = -\frac{A_1 A_3}{2B_2 (3A_1 - 4A_3)}, \quad \beta = -\frac{2B_2 B_3 (3A_1 - 4A_3) (5A_1 - 8A_3)}{A_1^2 A_3}, \\
 B_1 = & -\frac{3A_1 - 4A_3}{(B_2 - hB_3) A_1 A_3} \left\{ B_3 \left( (5B_2 - 3B_3) A_1 - 6(B_2 - B_3) A_3 \right) h + \right. \\
 & \left. + B_2 \left( (3B_2 - 5B_3) A_1 - 6(B_2 - B_3) A_3 \right) \right\}, \\
 \lambda_1 = & \frac{2(B_2 + B_3)(B_2 - hB_3)(A_1 - 2A_3)(3A_1 - 4A_3) f_0}{(B_2 - B_3) A_1 A_3}, \\
 s_1 = & -\frac{2(3A_1 - 4A_3)^2 f_0}{(B_2 - B_3)(B_2 - hB_3)(A_1 A_3)^2} \left\{ -B_3^2 \left( (5B_2^2 - B_3^2) A_1 - 2(4B_2^2 + B_2B_3 - B_3^2) A_3 \right) h^2 - \right. \\
 & \left. - B_2B_3 (B_2^2 - 10B_2B_3 + B_3^2) (A_1 - 2A_3) h + B_2^3 \left( (B_2^2 - 5B_3^2) A_1 - 2(B_2^2 - B_2B_3 - 4B_3^2) A_3 \right) \right\}.
 \end{aligned}
 \tag{24}$$

Здесь  $f_0$  – действительный положительный корень уравнения

$$f_0^2 = ((B_2 - B_3) B_2 B_3 (5A_1 - 8A_3) A_3)^2 \delta^{-1},$$

где

$$\begin{aligned}
 \delta = & (A_1 - 2A_3)(3A_1 - 4A_3) \left( B_3^3 \left( (25(B_2 + B_3) B_2^3 - (5B_2 - 3B_3) B_3^2) A_1^2 - \right. \right. \\
 & \left. \left. - 2((8B_2 + 9B_3) B_2^2 - (2B_2 - B_3) B_3^2) (5A_1 - 4A_3) A_3 \right) h^2 - (2B_2 B_3)^2 \times \right. \\
 & \times \left( (5B_2^2 + 14B_2 B_3 + 5B_3^2) A_1^2 - (B_2 + 3B_3)(3B_2 + B_3)(5A_1 - 4A_3) A_3 \right) h + \\
 & \left. + B_2^3 \left( (25(B_2 + B_3) B_3^2 + (3B_2 - 5B_3) B_2^2) A_1^2 - \right. \right. \\
 & \left. \left. - 2((9B_2 + 8B_3) B_3^2 + (B_2 - 2B_3) B_2^2) (5A_1 - 4A_3) A_3 \right) \right).
 \end{aligned}$$

Зависимость переменной  $p$  от времени получим из дифференциального уравнения (8)

$$\dot{p} = \frac{d_1}{A_1} p \sqrt{(b_4 p^2 + b_3 p + b_2)(c_4 p^2 + c_3 p + c_2)}, \quad d_1 = (B_2 - hB_3) f_0. \quad (25)$$

Рассмотрим числовой пример действительного решения (7), (23)–(25) уравнений (4), (5).

Пусть  $a > 0$  и  $b > 0$  и

$$A_1 = \frac{3}{8} a, \quad A_2 = A_3 = a, \quad B_1 = -\frac{18331}{136} b, \quad B_2 = -2b, \quad B_3 = 3b, \\ C_2 = C_3, \quad \beta = C_1 - C_3 = \frac{4508b^2}{3a}, \quad h = 5, \quad f = \frac{11760}{\sqrt{7000469359}}, \quad (26)$$

$$s = \left( \frac{16464067 fb^2}{3060a}; 0; 0 \right), \quad \lambda = \left( \frac{5083}{60} fb; 0; 0 \right), \quad q = p \sqrt{Q^*(p)}, \quad r = p \sqrt{R^*(p)},$$

$$Q^*(p) = -\frac{1}{36252160(fb)^2} (11025a^2 p^2 - 326340abfp - 57398156(fb)^2),$$

$$R^*(p) = -\frac{1}{18126080(fb)^2} (3675a^2 p^2 + 974120abfp + 32341128(fb)^2),$$

$$v_1 = -\frac{1}{18392640 fb^2} (11025a^2 p^2 + 1622880abfp - 65856268(fb)^2), \quad (27)$$

$$v_2 = \frac{1}{46b} (ap + 230fb) \sqrt{Q^*(p)}, \quad v_3 = -\frac{1}{92b} (3ap - 92fb) \sqrt{R^*(p)};$$

$$\dot{p} = -\frac{136fb}{3a} p \sqrt{Q^*(p)R^*(p)}, \quad (28)$$

где  $\frac{2(777 - 2\sqrt{3738317})fb}{105a} < p < \frac{2(-6958 + \sqrt{24157918})fb}{105a}$ .

На указанном интервале функции  $Q^*(p)$  и  $R^*(p)$  принимают положительные значения. Следовательно, действительность этого решения доказана.

В приведенном примере (26)–(28) решения дифференциальных уравнений движения гиростата (4), (5) присутствуют произвольные положительные параметры  $a$  и  $b$ . Функция  $p = p(t)$  находится путем обращения эллиптического интеграла Лежандра третьего рода, полученного из (28). Это позволяет установить из (27) зависимость от времени всех переменных задачи о движении гиростата в магнитном поле с учетом эффекта Барнетта-Лондона.

**Рассмотрим теперь вариант**  $g_0 \neq 0, f_0 = 0$ . Система алгебраических уравнений (15) будет совместной относительно ненулевых параметров  $A_1, A_3, B_2, B_3, \alpha, g_0$ .

Выпишем ее решение.

$$b_4 = \frac{\delta_1 \delta_3 A_1^2}{2\delta_2^2 g_0^2}, \quad c_4 = -\frac{\delta_1 \delta_3^2 (A_1 B_2)^2}{\delta_2^3 g_0^2}, \quad c_3 = -\frac{8\delta_3^2 (2A_1 - 3A_3) A_1 B_2^3}{\delta_2^2 g_0 A_3}, \quad (29)$$

$$b_3 = \frac{A_1}{\delta_2 g_0 A_3 B_2} \left[ (\alpha A_3 + 6(3B_2 + B_3) B_2) A_1^2 - \right.$$

$$\begin{aligned}
 & -2(\alpha A_3 + 2(12B_2 + 5B_3)B_2)A_1A_3 + 16(2B_2 + B_3)B_2A_3^2 \Big], \\
 b_2 = & -\frac{1}{2\delta_1\delta_4(A_3B_2)^2} \Big[ (\alpha^2 A_3^2 - 12(5B_2 - B_3)B_2\alpha A_3 - 36(15B_2^2 + 10B_2B_3 - B_3^2)B_2^2)A_1^4 + \\
 & + (-2\alpha^2 A_3^3 + 4(77B_2 - 10B_3)B_2\alpha A_3^2 + 24(126B_2^2 + 97B_2B_3 - 7B_3^2)B_2^2 A_3)A_1^3 - \\
 & - 16A_3^2 B_2 \left( (31B_2 - 2B_3)\alpha A_3 + 4(99B_2^2 + 85B_2B_3 - 4B_3^2)B_2 \right) A_1^2 + \\
 & + 128A_3^3 B_2^2 \left( 2\alpha A_3 + 46B_2^2 + 43B_2B_3 - B_3^2 \right) A_1 - 2048(B_2 + B_3)B_2^3 A_3^4 \Big], \\
 c_2 = & \frac{2\delta_3^2}{\delta_1\delta_2\delta_4 A_3^2} \Big[ (\alpha^2 A_3^2 + 12B_2B_3\alpha A_3 - 36(5B_2^2 - B_3^2)B_2^2)A_1^3 - \\
 & - 2(\alpha^2 A_3^2 - (B_2 - 20B_3)B_2\alpha A_3 - 6(69B_2^2 + B_2B_3 - 14B_3^2)B_2^2)A_1^2 A_3 + \\
 & + 16B_2 \left( 2B_3\alpha A_3 - (79B_2^2 + B_2B_3 - 16B_3^2)B_2 \right) A_1 A_3^2 + 128(5B_2^2 - B_3^2)B_2^2 A_3^3 \Big], \\
 b_1 = 0, \quad b_0 = 0, \quad c_1 = 0, \quad a_2 = & -\frac{\delta_1 A_1^2 A_3}{2\delta_2^2 g_0}, \quad a_1 = -\frac{2\delta_3 A_1 B_2}{\delta_2}, \\
 a_0 = & \frac{g_0}{2\delta_1\delta_4 A_3 B_2^2} \Big[ (\alpha A_3 (\alpha A_3 + 12B_2B_3) - 36(5B_2^2 - B_3^2)B_2^2)A_1^3 - \\
 & - 2(\alpha^2 A_3^2 - 2(3B_2 - 10B_3)B_2\alpha A_3 - 12(32B_2^2 + 3B_2B_3 - 7B_3^2)B_2^2)A_1^2 A_3 - \\
 & - 16B_2 \left( (B_2 - 2B_3)\alpha A_3 + 4(17B_2^2 + 3B_2B_3 - 4B_3^2)B_2 \right) A_1 A_3^2 + 128(4B_2^2 + B_2B_3 - B_3^2)B_2^2 A_3^3 \Big], \\
 g_1 = & -\frac{A_1 A_3 B_2}{\delta_2}, \quad f_1 = -\frac{A_1 A_3}{2\delta_3 B_2}, \quad c_0 = f_1^{-2} (1 - a_0^2 - b_2 g_0^2), \\
 A_2 = A_3, \quad \beta = & -\frac{2\delta_3 (\delta_2 - A_1 B_2 B_3)}{A_1^2 A_3}, \quad B_1 = -\frac{1}{2A_1 A_3 B_2} \Big[ 3(\alpha A_3 - 2(5B_2 - 3B_3)B_2)A_1^2 - \\
 & - 2(3\alpha A_3 - 2(19B_2 - 15B_3)B_2)A_1 A_3 - 48(B_2 - B_3)B_2 A_3^2 \Big], \\
 \lambda_1 = & \frac{\delta_2 (\delta_1 + 4\delta_3 B_2^2) (A_1 - 2A_3) g_0}{\delta_1 A_1 A_3 B_2}, \quad s_1 = (\alpha + \beta) a_0.
 \end{aligned}$$

Здесь

$$\delta_1 = (\alpha A_3 - 6(B_2 - B_3)B_2)A_1 + 8(B_2 - B_3)B_2 A_3,$$

$$\delta_2 = (\alpha A_3 + 6B_2 B_3)A_1 - 8B_2 B_3 A_3, \quad \delta_3 = 3A_1 - 4A_3, \quad \delta_4 = 5A_1 - 8A_3.$$

Зависимость  $p$  от времени получим из дифференциального уравнения (8)

$$\dot{p} = \frac{d_1}{A_1} p \sqrt{(b_4 p^2 + b_3 p + b_2)(c_4 p^4 + c_3 p^3 + c_2 p^2 + c_0)}, \quad d_1 = -\frac{\delta_2 g_0}{2\delta_3 B_2}. \quad (30)$$

Численный пример действительного решения (7), (23), (29), (30) таков:

$$A_1 = a, \quad A_2 = A_3 = \frac{11}{10}a, \quad B_1 = 13b, \quad B_2 = b, \quad B_3 = -2b,$$

$$\alpha = C_3 - C_2 = \frac{b^2}{a}, \quad \beta = C_1 - C_3 = \frac{1218b^2}{55a}, \quad (31)$$

$$s = \left( \frac{1094579b^3}{57475a^2}; 0; 0 \right), \quad \lambda = \left( -\frac{15678b^2}{5225a}; 0; 0 \right); \quad \left( a > \frac{\sqrt{421416399}}{19855} b > 0 \right).$$

$$q = p\sqrt{Q^*(p)}, \quad r = \sqrt{R(p)}, \quad Q^*(p) = -\frac{665a^4}{4489b^4}p^2 - \frac{412a^2}{737b^2}p + \frac{85606}{218405};$$

$$R(p) = -\frac{18620a^4}{300763b^4}p^4 + \frac{20384a^2}{49379b^2}p^3 - \frac{2758112}{14633135}p^2 + \frac{784(394221025a^2 - 421416399b^2)b^2}{47700744025a^4}, \quad (32)$$

$$v_1 = -\frac{1045a^3}{8978b^3}p^2 + \frac{28a}{67b}p + \frac{16337b}{19855a}, \quad v_2 = \left( -\frac{11a}{67b}p + \frac{b}{a} \right) \sqrt{Q^*(p)}, \quad v_3 = \frac{11a}{28b} \sqrt{R(p)}.$$

Переменную  $p = p(t)$  найдем из уравнения

$$\dot{p} = \frac{67b^2}{28a^2} \sqrt{Q^*(p)R(p)}. \quad (33)$$

Действительность построенного решения (31)–(33) вытекает из того, что подкоренные функции  $Q^*(p)$  и  $R(p)$  при  $p = 0$  принимают положительные значения. После того как функция  $p = p(t)$  будет найдена, из (32) получим зависимость всех переменных задачи от времени.

Полиномиальное решение (31)–(33) характеризуется как решение с одним линейным инвариантным соотношением  $r - f_1^{-1}v_3 = 0$ , производная в силу уравнений на котором тождественно не обращается в ноль.

Для варианта значений степеней полиномов решения (7)  $n = m = 4$ ,  $l = 2$ ,  $n_1 = m_1 = 1$ , построено два новых различных решения задачи о движении гиростата в магнитном поле с учетом эффекта Барнетта-Лондона.

Одно новое решение полиномиальной структуры (7), (23)–(25) содержит пять независимых параметров  $A_1$ ,  $A_3$ ,  $B_2$ ,  $B_3$ ,  $g_0$  и описывается функциями, полученными в результате обращения эллиптического интеграла Лежандра третьего рода.

Другое новое решение (7), (23), (29), (30) характеризуется одним линейным инвариантным соотношением, содержит шесть независимых параметров  $A_1$ ,  $A_3$ ,  $B_2$ ,  $B_3$ ,  $g_0$ ,  $\alpha$  и выражается через гиперэллиптические функции времени.

**Четвертое новое частное решение.** Вариант  $n = 3$ ,  $m = 2$ ,  $l = 2$ ,  $n_1 = 1$ ,  $m_2 = 2$ . Для этого варианта полиномы решения (7) таковы:

$$Q(p) = b_3p^3 + b_2p^2 + b_1p + b_0, \quad R(p) = c_2p^2 + c_1p + c_0, \\ \varphi(p) = a_2p^2 + a_1p + a_0, \quad \psi(p) = g_1p + g_0, \quad \varkappa(p) = f_2p^2 + f_1p + f_0. \quad (34)$$

Для нахождения коэффициентов многочленов из (34) параметров задачи исследуем на совместность систему (15) при  $d_3 = 0$ ,  $b_5 = 0$ ,  $b_4 = 0$ ,  $c_4 = 0$ ,  $c_3 = 0$ ,  $f_0 = 0$ . Считая свободными параметрами  $A_2$ ,  $B_1$ ,  $B_3$ ,  $a_1$ ,  $a_2$  и обозначая  $d = B_3B_1^{-1}$ ,

$\tilde{h} = a_2 f_2^{-1}$ , запишем решение системы (15) в следующем виде:

$$\begin{aligned}
 b_3 &= -4\tilde{h}(d\tilde{h}-1)B_1f_2(3A_2)^{-1}, \quad c_2 = -\tilde{h}^2, \quad b_0 = 0, \quad b_1 = 0, \\
 b_2 &= \left[ -48dA_2^3\tilde{h}^6 + 4A_2^2(9dA_1 + 16d^2a_1B_1 + 6(3d-1)A_2)\tilde{h}^5 - \right. \\
 &\quad -4A_2(8d^3(a_1B_1)^2 + dB_1(21dA_1 + (5d+8)A_2)a_1 + 9A_2((3d+1)A_1 - 4A_2))\tilde{h}^4 + \\
 &\quad + \left( -(dB_1)^2(3dA_1 - 2(10d+33)A_2)a_1^2 + 2B_1A_2(3d(5d+28)A_1 + 2(7d^2 - 29d - 8)A_2)a_1 + \right. \\
 &\quad + 12A_2^2(3(2d+3)A_1 - 2(d+9)A_2)\tilde{h}^3 - \left. (-3dB_1^2(3dA_1 - 4(4d+3)A_2)a_1^2 + \right. \\
 &\quad + 4B_1A_2(3(5d+7)A_1 - (d+34)A_2)a_1 + 24A_2^2(3A_1 - 4A_2))\tilde{h}^2 + \\
 &\quad \left. + a_1B_1(-B_1(9dA_1 - 2(18d+1)A_2)a_1 + 2A_2(15A_1 - 16A_2))\tilde{h} + (a_1B_1)^2(3A_1 - 8A_2) \right] \times \\
 &\quad \times \left( 6\tilde{h}(\tilde{h}-1)\tilde{\mu}_1A_2^2 \right)^{-1}, \\
 a_0 &= -\tilde{\mu}_2\tilde{\mu}_3\tilde{\mu}_4(4\tilde{h}(\tilde{h}d-1)\tilde{\mu}_1B_1)^{-2}f_2^{-1}, \quad c_0 = \tilde{\mu}_2\tilde{\mu}_5(4(\tilde{h}d-1)(\tilde{\mu}_1B_1f_2)^2)^{-1}, \\
 c_1 &= \tilde{h} \left[ -16d(A_2\tilde{h}^2)^2 + 2A_2(9d^2a_1B_1 + 3dA_1 + 4(3d-1)A_2)\tilde{h}^3 - \right. \\
 &\quad - 3(3d^3(a_1B_1)^2 + dB_1(9dA_1 - 2(d-1)A_2)a_1 + 2A_2((5d+1)A_1 - 8A_2))\tilde{h}^2 + \\
 &\quad \left. + 2(9(da_1B_1)^2 + 3B_1(9dA_1 + (2d^2 - 9d - 2)A_2)a_1 + A_2(3(4d+5)A_1 - 4(d+9)A_2))\tilde{h} - \right. \\
 &\quad \left. - 9d(a_1B_1)^2 - 3B_1(9A_1 + 4(d-4)A_2)a_1 - 8A_2(3A_1 - 4A_2) \right] (3(d\tilde{h}-1)\tilde{\mu}_1B_1f_2)^{-1}, \\
 g_1 &= -(\tilde{h}-1)A_2((d\tilde{h}-1)B_1)^{-1}, \quad g_0 = -\tilde{\mu}_2\tilde{\mu}_3a_1(4\tilde{h}^2(d\tilde{h}-1)\tilde{\mu}_1B_1f_2)^{-1}, \\
 \beta &= 0, \quad \alpha = -2B_1\tilde{h}\tilde{\mu}_1(3a_1\tilde{\mu}_2)^{-1}, \quad B_2 = -2\tilde{h}(\tilde{h}-1)\tilde{\mu}_1A_2(3(d\tilde{h}-1)a_1\tilde{\mu}_2)^{-1}, \\
 A_1 &= \left( 24\tilde{h}(\tilde{h}-1)A_2(4A_2\tilde{h}^3 - 2(7A_2 + 3da_1B_1)\tilde{h}^2 + (3B_1(2-d)a_1 + 10A_2)\tilde{h} + 3a_1B_1) \times \right. \\
 &\quad \times \left. (\tilde{h}d-1) \right)^{-1} \left\{ 112dA_2^3\tilde{h}^7 - 4A_2^2(27d^2a_1B_1 + 4(16d-5)A_2)\tilde{h}^6 + \right. \\
 &\quad + 8A_2(3d^3(a_1B_1)^2 + 3dB_1A_2(3d-1)a_1 + A_2^2(3d-73))\tilde{h}^5 + \\
 &\quad + \left( -3d^3(a_1B_1)^2(da_1B_1 + 20A_2) - 12B_1A_2^2(9d^2 - 36d - 11)a_1 + 16(17d + 84)A_2^3 \right)\tilde{h}^4 - \\
 &\quad - 2(-6(da_1B_1)^3 + 9B_1^2A_2d(d^2 - 7d + 4)a_1^2 - 36B_1A_2^2(2d^2 - 3d - 7)a_1 + 4(19d + 157)A_2^3)\tilde{h}^3 + \\
 &\quad + 2(-9d^2(a_1B_1)^3 + 6B_1^2A_2(3d^2 - 6d + 4)a_1^2 - 6B_1A_2^2(16d - 27)a_1 + 208A_2^3)\tilde{h}^2 + \\
 &\quad \left. + 6a_1B_1(2d(a_1B_1)^2 - B_1A_2(3d-1)a_1 + 8A_2^2)\tilde{h} - 3(a_1B_1)^3 - \sqrt{\Delta_*} \right\}, \quad (35) \\
 A_3 &= (3A_1 + 4(\tilde{h}-1)A_2)(3\tilde{h})^{-1}, \quad f_1 = -3(da_1B_1 + A_1)\tilde{\mu}_2(2\tilde{h}\tilde{\mu}_1B_1)^{-1},
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 s_1 = & -[-8d A_2^2 (-dB_1 a_1 + 2(3A_1 - 4A_2)) \tilde{h}^5 + \\
 & + 2A_2 (-2d^3 B_1^2 a_1^2 + dB_1 (15dA_1 - 4(8d - 1) A_2) a_1 - 16(3d - 1) A_2^2 + 6(d - 5) A_1 A_2 + 36dA_1^2) \tilde{h}^4 - \\
 & - (-d^2 B_1^2 (3dA_1 + 4(4d - 3) A_2) a_1^2 + 2B_1 A_2 (3d(2d + 13) A_1 - 2(8d^2 + 17d + 5) A_2) a_1 + \\
 & + 12A_2 (16A_2^2 - (13d + 23) A_1 A_2 + 6(2d + 1) A_1^2)) \tilde{h}^3 + \\
 & + (-3dB_1^2 (3dA_1 + 2(d - 3) A_2) a_1^2 + 2B_1 A_2 (3(6d^2 + d + 8) A_1 - 2(12d^2 - 5d + 19) A_2) a_1 + \\
 & + 8A_2 (3A_1 - 4A_2) (3(d + 2) A_1 - (d + 9) A_2)) \tilde{h}^2 - (-B_1^2 (9dA_1 - 2(9d + 1) A_2) a_1^2 + \\
 & + 2B_1 A_2 (3(6d - 1) A_1 - 8(3d - 1) A_2) a_1 + 8A_2 (3A_1 - 4A_2)^2) \tilde{h} - \\
 & - (B_1 a_1)^2 (3A_1 - 8A_2)] \left( 12\tilde{h}^2 (\tilde{h} - 1) \tilde{\mu}_1 A_2 f_2 \right)^{-1}, \quad \lambda_1 = -\tilde{\mu}_2 [8d A_2^2 (d^2 B_1 a_1 + 6(d - 1) A_2) \tilde{h}^6 + \\
 & + 2A_2 (-2(d^2 B_1 a_1)^2 + d^2 B_1 (15dA_1 + 4(3 - 11d) A_2) a_1 + 6d^2 A_1 (3A_1 - 4A_2) - \\
 & - 12(3d - 1)(d - 1) A_2^2) \tilde{h}^5 + (d^3 B_1^2 (8A_2 (2d - 1) + 3dA_1) a_1^2 + \\
 & + 2d^2 B_1 A_2 (22(d + 3) A_2 + 3(d - 21) A_1) a_1 - 12A_2 (12(d - 1) A_2^2 - d(11d + 5) A_1 A_2 + \\
 & + 6d(d + 1) A_1^2)) \tilde{h}^4 + 2(-dB_1)^2 (11d - 15) A_2 + 6dA_1) a_1^2 + \\
 & + B_1 A_2 (9d(d^2 + 9) A_1 - 2(9d^3 - 6d^2 + 45d + 8) A_2) a_1 + \\
 & + 6A_2 (2(d - 1)(d + 9) A_2^2 - (7d^2 + 16d + 1) A_1 A_2 + 3(d^2 + 4d + 1) A_1^2)) \tilde{h}^3 - \\
 & - 2(-dB_1^2 (9dA_1 - 2(3d + 5) A_2) a_1^2 + B_1 A_2 (3(6d^2 + 3d + 11) A_1 - 2(9d^2 - 9d + 34) A_2) a_1 + \\
 & + 6A_2 (8(d - 1) A_2^2) - (11d + 5) A_1 A_2 + 6(d + 1) A_1^2)) \tilde{h}^2 + \\
 & + 2(-B_1^2 (6dA_1 - (13d + 1) A_2) a_1^2 + B_1 A_2 (3(3d + 2) A_1 - 16A_2) a_1 + \\
 & + 6(3A_1 - 4A_2) A_1 A_2) \tilde{h} + (a_1 B_1)^2 (3A_1 - 8A_2)] \left( 24\tilde{h}^3 (\tilde{h} - 1) (d\tilde{h} - 1)^2 \tilde{\mu}_1 B_1 A_2 f_2 \right)^{-1},
 \end{aligned}$$

Здесь

$$\begin{aligned}
 \tilde{\mu}_1 = & -4dA_2 \tilde{h}^2 + (3d^2 a_1 B_1 + 6dA_1 - 2(d + 1) A_2) \tilde{h} - 3da_1 B_1 - 2(3A_1 - 4A_2), \\
 \tilde{\mu}_2 = & 2\tilde{h} (\tilde{h} - 1) A_2 - (\tilde{h}d - 1) a_1 B_1, \quad \tilde{\mu}_3 = -4dA_2 \tilde{h}^2 + (3dA_1 - 2(d + 1) A_2) \tilde{h} + 8A_2 - 3A_1, \\
 \tilde{\mu}_4 = & -8dA_2^2 \tilde{h}^5 + 2A_2 (6d^2 a_1 B_1 + 3d(A_1 + 2A_2) - 2A_2) \tilde{h}^4 - \\
 & - (6d^3 (a_1 B_1)^2 + dB_1 (15dA_1 + 2(2d + 3) A_2) a_1 + 6A_2 ((3d + 1) A_1 - 4A_2)) \tilde{h}^3 + \\
 & + (3d^2 (d + 4) (a_1 B_1)^2 + 2B_1 (3d(d + 5) A_1 + (2d^2 - 11d - 3) A_2) a_1 +
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & +2A_2(3(2d+3)A_1-2(d+9)A_2)\tilde{h}^2 - (6dB_1^2(d+1)a_1^2 + \\
 & +B_1(3(4d+5)A_1-2(2d+13)A_2)a_1+4A_2(3A_1-4A_2))\tilde{h} + a_1B_1(3da_1B_1+2(3A_1-4A_2)), \\
 & \tilde{\mu}_5 = (-16dA_2^2\tilde{h}^4 + 2A_2(9d^2a_1B_1+3dA_1+4(3d-1)A_2)\tilde{h}^3 - \\
 & -3(3d^3(a_1B_1)^2 + dB_1(9dA_1-2(d-1)A_2)a_1+2A_2((5d+1)A_1-8A_2))\tilde{h}^2 + \\
 & +2(9(da_1B_1)^2 + 3B_1(9dA_1+(2d^2-9d-2)A_2)a_1+A_2(3(4d+5)A_1-4(d+9)A_2))\tilde{h} - \\
 & -9d(a_1B_1)^2 - 3B_1(9A_1+4(d-4)A_2)a_1-8A_2(3A_1-4A_2))(da_1B_1+A_1), \\
 & \Delta_* = 3(2816d^2A_2^6\tilde{h}^{14} - 128dA_2^5(23d^2a_1B_1+4(28d-1)A_2)\tilde{h}^{13} + \\
 & +16A_2^4(-61(d^2a_1B_1)^2 + 24d^2(18d+7)A_2a_1B_1+16(123d^2-29d-1)A_2^2)\tilde{h}^{12} + \\
 & +32A_2^3(43d^5(a_1B_1)^3 + 2d^3(125d+31)A_2(a_1B_1)^2 + 6d(5d^2+15d+2)A_2^2a_1B_1 - \\
 & -8(160d^2-105d-7)A_2^3)\tilde{h}^{11} + 8A_2^2(3(d^3a_1^2B_1^2)^2 - 4d^4(121d+101)A_2(a_1B_1)^3 - \\
 & -4d^2(533d^2+538d-21)(A_2a_1B_1)^2 - 16(110d^3+207d^2+57d+1)A_2^3a_1B_1 + \\
 & +8(607d^2-622d-45)A_2^4)\tilde{h}^{10} - 16A_2(3d^7(a_1B_1)^5 - 3d^5(13d-17)A_2(a_1B_1)^4 - \\
 & -2d^3(123d^2+275d-26)A_2^2(a_1B_1)^3 - 4d(256d^3+460d^2-33d-53)A_2^3(a_1B_1)^2 - \\
 & -12(60d^3+110d^2-3d-13)A_2^4a_1B_1+16(123d^2-64d+19)A_2^5)\tilde{h}^9 + \\
 & +\left(3(d^4a_1^3B_1^3)^2 + 24d^6(5d+8)A_2(a_1B_1)^5 + 24d^4(23d^2-144d+155)A_2^2(a_1B_1)^4 - \right. \\
 & \quad \left. -32d^2(d-1)(55d^2+382d+254)(A_2a_1B_1)^3 - \right. \\
 & \quad \left. -16(599d^4+1132d^3-1902d^2-1492d-107)A_2^4(a_1B_1)^2 - \right. \\
 & \quad \left. -384(4d^3-75d^2-190d-68)A_2^5a_1B_1+128(163d^2+204d+191)A_2^6\right)\tilde{h}^8 - \\
 & -4(6d^7(a_1B_1)^6 - 3d^5(3d^2-61d-12)A_2(a_1B_1)^5 + 12d^3(7d^3+48d^2-165d+150) \times \\
 & \quad \times (A_2a_1^2B_1^2)^2 - 8d(10d^4+251d^3+6d^2-824d-241)(A_2a_1B_1)^3 - \\
 & \quad -16(64d^4+152d^3-1053d^2-1265d-196)(A_2^2a_1B_1)^2 + \\
 & +16(13d^3+747d^2+2400d+1250)A_2^5a_1B_1+64(d+3)(35d+52)A_2^6)\tilde{h}^7 + \\
 & \quad +4(21(da_1B_1)^6 - 6d^4(9d^2-78d+20)A_2(a_1B_1)^5 + \\
 & \quad +3d^2(9d^4+98d^3+279d^2-800d+590)(A_2a_1^2B_1^2)^2 -
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & -8(116d^4 + 346d^3 - 714d^2 - 769d - 71)(A_2 a_1 B_1)^3 - \\
 & -8(27d^4 + 272d^3 - 1443d^2 - 3862d - 1192)(A_2^2 a_1 B_1)^2 + \\
 & +96(55d^2 + 339d + 295)A_2^5 a_1 B_1 + 16(d + 11)(27d + 49)A_2^6 \tilde{h}^6 - \\
 & -4(42d^5 (a_1 B_1)^6 - 15d^3 (9d^2 - 43d + 20)A_2 (a_1 B_1)^5 + \\
 & + 12d(9d^4 + 22d^3 + 29d^2 - 135d + 73)(A_2 a_1^2 B_1^2)^2 - \\
 & - 8(18d^4 + 292d^3 + 82d^2 - 753d - 227)(A_2 a_1 B_1)^3 - \\
 & - 16(45d^3 - 84d^2 - 1300d - 851)(A_2^2 a_1 B_1)^2 + 48(12d^2 + 247d + 421)A_2^5 a_1 B_1 + \\
 & + 128(9d + 31)A_2^6 \tilde{h}^5 + 2\left(105(d^2 a_1^3 B_1^3)^2 - 12d^2(30d^2 - 85d + 48)A_2 (a_1 B_1)^5 + \right. \\
 & \left. + 12(27d^4 - 34d^3 - 48d^2 - 96d + 29)(A_2 a_1^2 B_1^2)^2 - 16(54d^3 + 280d^2 - 145d - 237)\right) \times \\
 & \times (A_2 a_1 B_1)^3 - 40(30d^2 - 256d - 461)(A_2^2 a_1 B_1)^2 + 128(21d + 106)A_2^5 a_1 B_1 + 1536A_2^6 \tilde{h}^4 - \\
 & - 4a_1 B_1(42d^3 (a_1 B_1)^5 - 3d(45d^2 - 75d + 44)A_2 (a_1 B_1)^4 + \\
 & + 12(9d^3 - 43d^2 - 27d - 7)A_2^2 (a_1 B_1)^3 - 8(54d^2 + 98d - 77)A_2^3 (a_1 B_1)^2 + \\
 & + 32(3d + 82)A_2^4 a_1 B_1 + 768A_2^5 \tilde{h}^3 + 4(a_1 B_1)^2 \left(21(da_1^2 B_1^2)^2 - \right. \\
 & - 6(9d^2 - 8d + 4)A_2 (a_1 B_1)^3 + 3(9d^2 - 110d - 29)(A_2 a_1 B_1)^2 - \\
 & - 16(9d + 2)A_2^3 a_1 B_1 + 192A_2^4 \tilde{h}^2 + 12(a_1 B_1)^4 (-2d(a_1 B_1)^2 + \\
 & \left. + (3d - 1)A_2 a_1 B_1 + 24A_2^2 \tilde{h} + 3(a_1 B_1)^6\right).
 \end{aligned}$$

Параметр  $f_2$  является положительным корнем уравнения

$$f_2^2 = \frac{(\tilde{\mu}_2 \tilde{\mu}_3 \tilde{\mu}_4)^2 + (\tilde{\mu}_1 \tilde{\mu}_2 \tilde{\mu}_3 a_1 (d\tilde{h} - 1) B_1)^2 b_2 + 4\tilde{h}^4 (d\tilde{h} - 1)^3 \tilde{\mu}_1^2 \tilde{\mu}_2 \tilde{\mu}_5 (B_1 f_1)^2}{16(\tilde{h}(\tilde{h}d - 1)\tilde{\mu}_1 B_1)^4}.$$

Зависимость  $p = p(t)$  находим из (8)

$$\dot{p} = \frac{d_2 p + d_1}{A_1} \sqrt{(b_3 p + b_2)(c_2 p^2 + c_1 p + c_0)}. \quad (36)$$

Укажем численный пример действительного решения (7), (34)–(36):

$$\begin{aligned}
 A_1 &= \frac{(7\mu_* - 1561669)a}{139680}, \quad A_2 = a, \quad A_3 = \frac{(7\mu_* - 816709)a}{698400}, \\
 B_1 &= b, \quad B_2 = \frac{(1996229 - 7\mu_*)b}{54126}, \quad B_3 = 2b, \quad \alpha = \frac{(1996229 - 7\mu_*)b^2}{24056a}, \quad \beta = 0, \quad (37)
 \end{aligned}$$

$$s = \left( \frac{(229775670151 - 839293\mu_*)a}{22238452800f}; 0; 0 \right), \quad \lambda = \left( \frac{(722627067761 - 1576043\mu_*)a^2}{400292150400fb}; 0; 0 \right),$$

$$\mu_* = \sqrt{66943231849}, \quad (a > 0, b > 0);$$

$$q = p\sqrt{Q^*(p)}, \quad r = \sqrt{R(p)},$$

$$Q^*(p) = -\frac{371\mu_* + 81058903}{264358761936480a} (6(371\mu_* - 81058903)fbp - 103777543a),$$

$$R(p) = \frac{1115267\mu_* + 322340938735}{1114469168063223421450656(fb)^2} \times$$

$$\times (1350(1115267\mu_* - 322340938735)(fbp)^2 +$$

$$+ 421232170(\mu_* - 144161)fbap - 11873818777611a^2),$$

$$v_1 = \frac{77446411\mu_* + 18956783230463}{17075730633542133466681216800fb^2} \times$$

$$\times (2025(77446411\mu_* - 18956783230463)(fbp)^2 +$$

$$+ 405(77446411\mu_* - 18956783230463)fbap - 1039593617934001a^2),$$

$$v_2 = \frac{(7\mu_* + 2983331)a}{252902047273200fb^2} (20(7\mu_* - 2983331)fbp - 4412447a)\sqrt{Q^*(p)},$$

$$v_3 = \frac{\mu_* + 144161}{230804189640b} (5(\mu_* - 144161)fbp + 281883a)\sqrt{R(p)}.$$

Функцию  $p = p(t)$  получим из дифференциального уравнения

$$\dot{p} = -\left( \frac{p}{10} + \frac{31a}{1800fb} \frac{(7\mu_* - 2710149)}{(7\mu_* - 1996229)} \right) \sqrt{Q^*(p)R(p)}, \quad p \in (p_1; p_2), \quad (39)$$

где

$$p_1 = -\frac{D_1 - D_2}{D_3}a, \quad p_2 = -\frac{D_1 + D_2}{D_3}a, \quad D_1 = 42123217\mu_* - 6072525085937,$$

$$D_2 = 2\sqrt{50876310363339526685\mu_* - 12755812536815720014932265},$$

$$D_3 = 270(1115267\mu_* - 322340938735)fb.$$

В соотношениях (37)-(39) обозначено

$$f = \frac{31a^2(246947095658969376510\mu_* + 63748550308707661205627430)^{1/2}}{164253900168000b^2}.$$

На указанном в (39) интервале для  $p$  линейная функция  $Q^*(p)$  и квадратичная  $R(p)$  принимают положительные значения. Следовательно, действительность решения (37)–(39) установлена.

После нахождения функции  $p = p(t)$  из дифференциального уравнения (39) зависимость всех переменных задачи устанавливается с помощью соотношений (38).

Решение (37)–(39) зависит от двух положительных параметров  $a$ ,  $b$  и описывается эллиптическими функциями времени.

**Выводы.** В работе изучены условия существования одного класса решений полиномиальной структуры в задаче о движении гиростата в магнитном поле с учетом эффекта Барнетта-Лондона. Этот класс решений характеризуется полиномиальной структурой квадратов второй и третьей компонент вектора угловой скорости и первой компоненты вектора вертикали относительно первой компоненты вектора угловой скорости гиростата. А вторая и третья компоненты вектора вертикали содержат в своей структуре рациональные функции от указанной выше компоненты вектора угловой скорости. В результате исследования построено четыре новых частных решения рассматриваемой задачи. Первое решение содержит три свободных параметра задачи и описывается функциями времени, полученным в результате обращения гиперэллиптического интеграла. Второе решение характеризуется пятью независимыми параметрами задачи и решения и выражаются через функции, полученные в результате обращения эллиптического интеграла Лежандра третьего рода. Третье решение содержит шесть свободных ненулевых параметров и выражается через гиперэллиптические функции времени. Это решение является решением с одним инвариантным соотношением. Производная в силу уравнений движения на этом соотношении не обращается тождественно в ноль. Четвертое решение характеризуется пятью независимыми параметрами и выражается через эллиптические функции времени.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Barnett S.I. Gyromagnetic and Electron-Inertia Effects / S.I.Barnett // Rev. Modern Phys. – 1935. Vol. 7(2). – P.129–166.
2. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела / Ч. Киттель. – М.: Физматгиз, 1963. – 696 с.
3. Урман Ю.Н. Динамические эффекты, обусловленные вращательным движением сверхпроводника в магнитном подвесе / Ю.Н.Урман // Докл. АН СССР. – 1984. – Т. 276, № 6. – С.1402-1404.
4. Самсонов В.А. О вращении твердого тела в магнитном поле / В.А. Самсонов // Изв. РАН. Механика твердого тела. – 1984, № 4. – С.32-34.
5. Козлов В.В. К задаче о вращении твердого тела в магнитном поле / В.В. Козлов // Изв. РАН. Механика твердого тела. – 1985, № 6. – С. 28-33.
6. Горр Г.В. Динамика гиростата, имеющего неподвижную точку / Г.В. Горр, А.В. Мазнев. – Донецк: Изд-во ДонНУ, 2010. – 364 с.
7. Горр Г.В. Об одном классе полиномиальных решений в задаче о движении гиростата в магнитном поле / Г.В. Горр, Н.Г. Суворова // Прикл. математика и механика. – 1997. – Т. 61, №5. – С. 781-787.
8. Миронова Е.Н. О решении уравнений движения тела в магнитном поле на основе полиномиальных решений / Е.Н.Миронова // Прикл. механика. – 2001. – Т. 37, № 2. – С. 105-113.
9. Скрыпник С.В. Один класс двух линейных инвариантных соотношений в задаче о движении тела в магнитном поле / С.В.Скрыпник // Тр. ИПММ НАН Украины. – 2002. – Т. 7. – С. 175-180.
10. Данилейко Е.А. Новое частное решение уравнений движения гиростата в магнитном поле / Е.А.Данилейко // Механика твердого тела. – 2003. – Вып. 33. – С. 55-60.
11. Зыза А.В. О полиномиальных решениях уравнений движения гиростата в магнитном поле / А.В. Зыза // Механика твердого тела. – 2003. – Вып. 33. – С. 61-70.
12. Зыза А.В. О новом классе полиномиальных решений уравнений движения гиростата в магнитном поле с учетом эффекта Барнетта-Лондона / А.В. Зыза // Вестник Донецкого национального университета. Сер. А: Естеств. науки. – 2010. – № 1. – С. 52-56.
13. Зыза А.В. Об одном классе полиномиальных решений движения тела в магнитном поле / А.В. Зыза // Вестник Донецкого национального университета. Сер. А: Естеств. науки. – 2010. – № 2. – С.19-23.
14. Зыза А.В. Один случай полиномиальных решений дифференциальных уравнений движения гиростата в магнитном поле с учетом эффекта Барнетта-Лондона / А.В. Зыза, К.С. Бородкина // Вестник Донецкого национального университета. Сер. А: Естеств. науки. – 2012. – № 1. – С. 64-67.
15. Зыза А.В. Новое решение уравнений движения гиростата в магнитном поле / А.В. Зыза // Тр. Ин-та прикл. математики и механики. – 2015. – Т. 29. – С. 51-59.

16. Зыза А.В. Полиномиальные решения в задаче о движении гиростата в магнитном поле / А.В.Зыза, Д.Н.Ткаченко // Механика твердого тела. – 2016. – Вып.46. – С. 55-64.
17. Зыза А.В. Исследование обобщенного класса полиномиальных решений задачи о движении гиростата в магнитном поле / А.В. Зыза // Вестник Донецкого национального университета. Сер. А: Естеств. науки. – 2017. – № 1. – С. 3-11.
18. Харламов П.В. Лекции по динамике твердого тела / П.В. Харламов. – Новосибирск: Изд-во Новосибир. ун-та, 1965. – 221 с.

*Поступила в редакцию 18.12.2017 г.*

#### NEW CASES OF INTEGRABILITY OF GYROSTAT MOTION EQUATIONS IN MAGNETIC FIELD

*A.V. Zyza*

We study a class of polynomial solutions for a gyrostat motion equations in magnetic field taking into account Barnett-London effect. The existence conditions for this class are obtained in the form of a system of algebraic equations involving problem and solution parameters. We construct four new solutions of this problem that can be described by elliptic and hyper-elliptic functions of time.

**Key words:** polynomial solutions, first integrals, gyrostat, invariant relation, Barnett-London effect, elliptic functions of time.

**Зыза Александр Васильевич**

кандидат физико-математических наук, доцент;  
ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет»,  
(г. Донецк), доцент кафедры высшей математики и  
методики преподавания математики  
83001, г. Донецк, ул. Университетская, 24  
E-mail: z9125494@mail.ru  
Тел.: 0955457040

**Aleksandr Vasilievich Zyza**

Candidate of Physico-Mathematical Sciences, Docent;  
Donetsk National University (Donetsk), Associate  
Professor at the Department of higher mathematics and  
mathematics teaching techniques

УДК 539.3:534.1

**НОРМАЛЬНЫЕ ВОЛНЫ ВДОЛЬ ОРТОТРОПНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНО-ГРАДИЕНТНЫХ ЦИЛИНДРОВ СЕКТОРНОГО ПОПЕРЕЧНОГО СЕЧЕНИЯ**

© 2017. И.А. Моисеенко

Волновое движение описывается на основе полной системы уравнений линейной динамической теории упругости. Модули упругости и плотность материала цилиндра задаются экспоненциально-степенной функцией от радиальной координаты. Граничные условия на участках секторного выреза моделируются нанесением абсолютно гибкого микропанцирного покрытия. Общее решение системы дифференциальных уравнений модели строится для произвольного азимутального волнового числа в матричной форме в виде разложений радиальных составляющих решения в равномерно и по норме сходящиеся обобщенные ряды по радиальной координате. Представлены также дисперсионные соотношения, описывающие спектры гармоник нормальных волн для случаев жестко закрепленных и свободных цилиндрических участков граничной поверхности. Изучены эффекты влияния параметров радиальной неоднородности и угловой меры секторного выреза на топологию дисперсионных спектров, распределение фазовых и групповых скоростей распространяющихся нормальных волн.

**Ключевые слова:** функционально-градиентные материалы; цилиндрически-ортотропный волновод; секторный вырез; нормальные волн; дисперсионные соотношения.

**Введение.** При решении задачи о распространении нормальных упругих волн в цилиндрически-ортотропных протяженных цилиндрах вопрос сводится к построению общего решения системы обыкновенных дифференциальных уравнений с переменными коэффициентами. В классическом случае однородного изотропного или трансверсально-изотропного материала волновода эти уравнения разрешимы через цилиндрические функции, что становится невозможным при понижении степени анизотропии упругих свойств материала либо переходе к рассмотрению нового поколения функционально-градиентных материалов. Для цилиндрически ортотропного однородного сплошного цилиндра плодотворным оказался подход, основанный на привлечении аппарата обобщенных рядов [1]. Указанный подход получил распространение на случай неоднородных цилиндров, обеспечив возможность построения в аналитическом виде общих решений указанной системы дифференциальных уравнений при задании специального вида функционального закона радиального изменения физико-механических характеристик материала волновода. Таким способом построены общие решения модели и исследованы эффекты влияния фактора радиальной неоднородности материалов на топологию дисперсионных спектров, фазовых и групповых скоростей распространяющихся нормальных волн в сплошных трансверсально-изотропных [2–3] и цилиндрически ортотропных [4] волноводах, а в работе [5] – волноводах секторного поперечного сечения, изготовленных из трансверсально-изотропного радиально неоднородного материала. В данной работе указанная методика распространена на случай волноводов секторного поперечного сечения, изготовленных из радиально неоднородных цилиндрически ортотропных материалов.

**Постановка задачи.** Рассматривается волновод в форме протяженного цилиндра радиуса  $R$ , изготовленный из цилиндрически ортотропного материала, в поперечном сечении которого имеется секторный вырез произвольной угловой меры. Волновод занимает в отнесенных к нормирующему параметру  $R_* = R$  безразмерных цилиндрических координатах  $(r, \theta, z)$  область

$$V = \{r \in [0,1], \theta \in [-\alpha, \alpha], z \in (-\infty, \infty)\},$$

имеет цилиндрический  $G^{(*)} = \{r = 1, \theta \in [-\alpha, \alpha], z \in (-\infty, \infty)\}$  и радиальные  $G^{(\pm)} = \{r \in [0,1], \theta = \pm\alpha, z \in (-\infty, \infty)\}$  участки граничной поверхности. Ось симметрии цилиндрически-ортотропного материала волновода совпадает с осью цилиндра.

Задача анализа спектров и свойств нормальных упругих волн вдоль рассматриваемого волновода формулируется в системе нормированных безразмерных цилиндрических координат с использованием соотношений пространственной линейной математической модели динамического напряженно-деформированного состояния упругих тел с усложненными физико-механическими свойствами, которые включают систему дифференциальных уравнений движения

$$\begin{aligned} \partial_r \sigma_{rr} + r^{-1} \partial_\theta \sigma_{r\theta} + \partial_z \sigma_{rz} + r^{-1} (\sigma_{rr} - \sigma_{\theta\theta}) - (\rho R_*^2 / c_*) \partial_t^2 u_r &= 0, \\ \partial_r \sigma_{r\theta} + r^{-1} \partial_\theta \sigma_{\theta\theta} + \partial_z \sigma_{\theta z} + 2r^{-1} \sigma_{r\theta} - (\rho R_*^2 / c_*) \partial_t^2 u_\theta &= 0, \\ \partial_r \sigma_{rz} + r^{-1} \partial_\theta \sigma_{\theta z} + \partial_z \sigma_{zz} + r^{-1} \sigma_{rz} - (\rho R_*^2 / c_*) \partial_t^2 u_z &= 0; \end{aligned} \quad (1)$$

определяющие соотношения обобщенного линейного закона Гука для случая цилиндрически-ортотропного материала

$$\begin{aligned} \sigma_{rr} = c_{11} \varepsilon_{rr} + c_{12} \varepsilon_{\theta\theta} + c_{13} \varepsilon_{zz}, \quad \sigma_{\theta\theta} = c_{12} \varepsilon_{rr} + c_{22} \varepsilon_{\theta\theta} + c_{23} \varepsilon_{zz}, \\ \sigma_{zz} = c_{13} \varepsilon_{rr} + c_{23} \varepsilon_{\theta\theta} + c_{33} \varepsilon_{zz}, \quad \sigma_{\theta z} = c_{44} \varepsilon_{\theta z}, \quad \sigma_{rz} = c_{55} \varepsilon_{rz}, \quad \sigma_{r\theta} = c_{66} \varepsilon_{r\theta}; \end{aligned} \quad (2)$$

уравнения связи между компонентами тензора малых деформаций  $(\varepsilon_{rr}, \varepsilon_{\theta\theta}, \varepsilon_{zz}, \varepsilon_{\theta z}, \varepsilon_{rz}, \varepsilon_{r\theta})$  и отнесенными к нормирующему параметру  $R_*$  проекциями на оси цилиндрической системы координат безразмерного вектора динамических упругих волновых перемещений  $(u_r, u_\theta, u_z)$

$$\begin{aligned} \varepsilon_{rr} = \partial_r u_r, \quad \varepsilon_{\theta\theta} = r^{-1} u_r + r^{-1} \partial_\theta u_\theta, \quad \varepsilon_{zz} = \partial_z u_z, \\ \varepsilon_{\theta z} = \partial_z u_\theta + r^{-1} \partial_\theta u_z, \quad \varepsilon_{rz} = \partial_z u_r + \partial_r u_z, \quad \varepsilon_{r\theta} = r^{-1} \partial_\theta u_r + (\partial_r - r^{-1}) u_\theta. \end{aligned} \quad (3)$$

Модель включает также граничные условия на радиальных участках секторного выреза, моделирующие нанесение абсолютно гибкого микропанцирного покрытия

$$u_r|_{(r,\theta,z) \in G^{(\pm)}} = u_z|_{(r,\theta,z) \in G^{(\pm)}} = \sigma_{\theta\theta}|_{(r,\theta,z) \in G^{(\pm)}} = 0, \quad (4)$$

и классические граничные условия для жестко заземленного

$$u_q|_{(r,\theta,z) \in G^{(*)}} = 0 \quad (q = r, \theta, z) \quad (5)$$

либо для свободного

$$\sigma_{rq}|_{(r,\theta,z) \in G^{(*)}} = 0 \quad (q = r, \theta, z), \quad (6)$$

цилиндрического участка граничной поверхности волновода. Во введенных представлениях  $(\sigma_{rr}, \sigma_{\theta\theta}, \sigma_{zz}, \sigma_{\theta z}, \sigma_{rz}, \sigma_{r\theta})$  – отнесенные к нормирующему параметру  $c_*$  безразмерные характеристики напряженно-деформированного состояния на

основных площадках цилиндрической координатной системы;  $\{c_{11}, c_{12}, c_{13}, c_{22}, c_{23}, c_{33}, c_{44}, c_{55}, c_{66}\}$  – отнесенные к нормирующему параметру  $c_*$  модули упругости цилиндрически-ортотропного материала волновода;  $\rho$  – плотность материала волновода;  $t$  – время;  $\partial_j = \partial/\partial j$  ( $j = r, \theta, z, t$ ). Полагается, что материал цилиндра является функционально-неоднородным в радиальных направлениях по всем своим физико-механическим свойствам, а его плотность и нормированные модули упругости соответственно описываются представлениями

$$\rho = \tilde{\rho} \exp(f_{\lambda,q}(r)), \quad c_j = \tilde{c}_j \exp(f_{\lambda,q}(r)) \quad (j \in \{11, 12, 13, 22, 23, 33, 44, 55, 66\}),$$

$$f_{\lambda,q}(r) = \lambda r^q. \quad (7)$$

Параметры  $\lambda$  ( $\lambda \in \mathbb{R}$ ) и  $q$  ( $q \in \{0\} \cup \mathbb{N}$ ) характеризуют соответственно относительный максимальный уровень и форму локализации в теле волновода радиальной неоднородности материала.

**Интегрирование уравнений волнового деформирования и получение дисперсионных соотношений.** В исследуемых нормальных волнах с круговой частотой  $\omega$ , азимутальным волновым числом  $\tau$  и нормированным параметром  $R_*$  продольным волновым числом  $\tilde{k}$ , следуя методу разделения переменных, вводятся комплексные представления

$$u_r(r, \theta, z, t) = \exp(-f_{\lambda,p}(r)/2) \tilde{u}_r^{(\tau)}(r) \cos(\tau\theta + \beta) \exp(-i\omega t + i\tilde{k}z),$$

$$u_\theta(r, \theta, z, t) = \exp(-f_{\lambda,p}(r)/2) \tilde{u}_\theta^{(\tau)}(r) \sin(\tau\theta + \beta) \exp(-i\omega t + i\tilde{k}z),$$

$$u_z(r, \theta, z, t) = i \exp(-f_{\lambda,p}(r)/2) \tilde{u}_z^{(\tau)}(r) \cos(\tau\theta + \beta) \exp(-i\omega t + i\tilde{k}z), \quad (8)$$

где  $\beta \in \{0, \pi/2\}$  – параметр, задающий независимый тип волновых движений, а именно, условно симметричные (далее волны  $S$ -типа) при  $\beta = 0$

$$u_r(r, -\theta, z, t) = u_r(r, \theta, z, t), \quad u_\theta(r, -\theta, z, t) = -u_\theta(r, \theta, z, t), \quad u_z(r, -\theta, z, t) = u_z(r, \theta, z, t)$$

и условно антисимметричные (далее волны  $A$ -типа) при  $\beta = \pi/2$

$$u_r(r, -\theta, z, t) = -u_r(r, \theta, z, t), \quad u_\theta(r, -\theta, z, t) = u_\theta(r, \theta, z, t), \quad u_z(r, -\theta, z, t) = -u_z(r, \theta, z, t).$$

В результате подстановки (8) в граничные условия (4) определяется допустимый спектр значений параметра разделения переменных  $\tau$  в представлениях (8)

$$\tau = -(\beta + \pi/2)/\alpha + \pi j/\alpha \quad (j \in \mathbb{Z}). \quad (9)$$

Последовательная подстановка представлений (7), (8) в соотношения модели (3), (2), (1) приводит к системе обыкновенных дифференциальных уравнений с переменными коэффициентами относительно амплитудных составляющих компонент безразмерного вектора динамических упругих волновых перемещений  $(\tilde{u}_r^{(\tau)}, \tilde{u}_\theta^{(\tau)}, \tilde{u}_z^{(\tau)})$

$$\left( \tilde{c}_{11} (r^2 d_r^2 + r d_r) - \tilde{c}_{22} - \tau^2 \tilde{c}_{66} + (\Omega^2 - \tilde{k}^2 \tilde{c}_{55}) r^2 + \lambda q r^q \left( -q \left( 1 + \lambda r^q / 2 \right) \tilde{c}_{11} / 2 + \tilde{c}_{12} \right) \right) \tilde{u}_r^{(\tau)} +$$

$$+ \tau \left( (\tilde{c}_{12} + \tilde{c}_{66}) r d_r + \lambda q r^q (\tilde{c}_{12} - \tilde{c}_{66}) / 2 - (\tilde{c}_{22} + \tilde{c}_{66}) \right) \tilde{u}_\theta^{(\tau)} -$$

$$\begin{aligned}
 & -\tilde{k}r\left((\tilde{c}_{13} + \tilde{c}_{55})rd_r + \lambda qr^q(\tilde{c}_{13} - \tilde{c}_{55})/2 + \tilde{c}_{13} - \tilde{c}_{23}\right)\tilde{u}_z^{(\tau)} = 0, \\
 & -\tau\left((\tilde{c}_{12} + \tilde{c}_{66})rd_r - \lambda qr^q(\tilde{c}_{12} - \tilde{c}_{66})/2 + \tilde{c}_{22} + \tilde{c}_{66}\right)\tilde{u}_r^{(\tau)} + \\
 & \quad + \left(\tilde{c}_{66}(r^2 d_r^2 + rd_r - 1) - \tau^2 \tilde{c}_{22} + (\Omega^2 - \tilde{k}^2 \tilde{c}_{44})r^2 - \right. \\
 & \left. - \lambda qr^q(1 + q/2 - \lambda qr^q/4)\tilde{c}_{66}\right)\tilde{u}_\theta^{(\tau)} + \tilde{k}\tau(\tilde{c}_{23} + \tilde{c}_{44})r\tilde{u}_z^{(\tau)} = 0, \\
 & \tilde{k}r\left((\tilde{c}_{13} + \tilde{c}_{55})rd_r + \tilde{c}_{23} + \tilde{c}_{55} - \lambda qr^q(\tilde{c}_{13} - \tilde{c}_{55})/2\right)\tilde{u}_r^{(\tau)} + \tilde{k}\tau(\tilde{c}_{23} + \tilde{c}_{44})r\tilde{u}_\theta^{(\tau)} + \\
 & \quad + \left(\tilde{c}_{55}(r^2 d_r^2 + rd_r) - \tau^2 \tilde{c}_{44} + (\Omega^2 - \tilde{k}^2 \tilde{c}_{33})r^2 - \lambda q^2 r^q(1 + \lambda r^q/2)\tilde{c}_{55}/2\right)\tilde{u}_z^{(\tau)} = 0. \quad (10)
 \end{aligned}$$

Здесь  $\Omega^2 = \tilde{\rho}R_*^2\omega^2/c_*$ ,  $d_r = d/dr$ . В качестве метода построения базисных решений системы (10) используется подход, основанный на представлениях искомых решений в виде обобщенных рядов. С учетом физических аспектов модели волнового процесса, а также структуры дифференциальных уравнений (10), для искомых решений в матричной форме вводятся представления

$$\left[\tilde{u}_r^{(\tau,\delta)}(r), \tilde{u}_\theta^{(\tau,\delta)}(r), \tilde{u}_z^{(\tau,\delta)}(r)\right]^T = \mathbf{A}^{(u)}(r) \cdot \sum_{m=0}^{\infty} r^{m+\delta} \mathbf{X}_m^{(\tau,\delta)} \quad (\mathbf{X}_0^{(\tau,\delta)} \neq \mathbf{O}) \quad (11)$$

со следующими ограничениями на значения параметра  $\delta$ :

$$\begin{aligned}
 \delta = 0 \text{ либо } \operatorname{Re}(\delta) > 0, \text{ если } \left[\mathbf{X}_0^{(\tau,\delta)}\right]_1 \neq 0 \text{ либо } \left[\mathbf{X}_0^{(\tau,\delta)}\right]_1 \neq 0, \\
 \delta = -1 \text{ либо } \operatorname{Re}(\delta) > -1, \text{ если } \left[\mathbf{X}_0^{(\tau,\delta)}\right]_1 = \left[\mathbf{X}_0^{(\tau,\delta)}\right]_2 = 0. \quad (12)
 \end{aligned}$$

Здесь  $\mathbf{X}_m^{(\tau,\delta)}$  – подлежащие определению векторные коэффициенты разложений;  $\mathbf{A}^{(u)}(r)$  – диагональная матрица третьего порядка, отличные от нуля элементы которой имеют вид  $\left[\mathbf{A}^{(u)}(r)\right]_{1,1} = \left[\mathbf{A}^{(u)}(r)\right]_{2,2} = 1$ ,  $\left[\mathbf{A}^{(u)}(r)\right]_{3,3} = r$ ;  $\mathbf{O}$  – нулевой вектор-столбец. В приведенных соотношениях и далее: выделение жирным шрифтом применяется для обозначения матричных и векторных объектов; обозначения  $[\mathbf{X}]_{j,q}$  и  $[\mathbf{X}]_j$  при  $j, q \in \mathbb{N}$  используется для индексного доступа к элементам соответственно матричных и векторных объектов, а при  $j$  либо  $q$  заданных индексным диапазоном вида  $n..m$  или  $(n_1, n_2, \dots, n_p)$  – для определения соответственно подматрицы либо подвектора; операция  $[ ]$  – для определения матричных и векторных объектов (формально  $[\mathbf{X}] \equiv \mathbf{X}$ ); операция транспонирования  $\mathbf{X}^T$ . Все операции над матричными и векторными объектами подчиняются правилами линейной алгебры. Подстановка разложений (11) в уравнения (10) приводит к матричному функциональному уравнению

$$\begin{aligned}
 \sum_{m=0}^{\infty} r^{m+\delta} \left( \mathbf{Q}_m^{(\tau,\delta,1)} \cdot \mathbf{X}_m^{(\tau,\delta)} + \mathbf{Q}_m^{(\tau,\delta,2)} \cdot \mathbf{X}_{m-2}^{(\tau,\delta)} + \mathbf{Q}_m^{(\tau,\delta,3)} \cdot \mathbf{X}_{m-q}^{(\tau,\delta)} + \mathbf{Q}_m^{(\tau,\delta,4)} \cdot \mathbf{X}_{m-2-q}^{(\tau,\delta)} + \right. \\
 \left. + \mathbf{Q}_m^{(\tau,\delta,5)} \cdot \mathbf{X}_{m-2q}^{(\tau,\delta)} \right) = \mathbf{O} \quad (r \in [0, \infty)), \quad \mathbf{X}_j^{(\tau,\delta)} = \mathbf{O} \quad (j < 0)
 \end{aligned}$$

в результате решения которого получают условие разрешимости, определяющее допустимые значения параметра  $\delta$

$$\det(\mathbf{Q}_0^{(\tau, \delta, 1)}) = 0, \quad (13)$$

и рекуррентные соотношения для определения искомым коэффициентов разложений

$$\begin{aligned} \mathbf{X}_m^{(\tau, \delta)} &= \mathbf{O} \quad \left( m = \overline{-\max(q+1, 2q-1), -1} \right), \quad \mathbf{Q}_0^{(\tau, \delta, 1)} \cdot \mathbf{X}_0^{(\tau, \delta)} = \mathbf{O}, \\ \mathbf{X}_m^{(\tau, \delta)} &= \mathbf{B}_m^{(\tau, \delta, 1)} \cdot \mathbf{X}_{m-2}^{(\tau, \delta)} + \mathbf{B}_m^{(\tau, \delta, 2)} \cdot \mathbf{X}_{m-q}^{(\tau, \delta)} + \mathbf{B}_m^{(\tau, \delta, 3)} \cdot \mathbf{X}_{m-2-q}^{(\tau, \delta)} + \mathbf{B}_m^{(\tau, \delta, 4)} \cdot \mathbf{X}_{m-2q}^{(\tau, \delta)} \quad (m = 1, 2, \dots). \end{aligned} \quad (14)$$

Здесь  $\mathbf{B}_m^{(\tau, \delta, j)} = -(\mathbf{Q}_m^{(\tau, \delta, 1)})^{-1} \cdot \mathbf{Q}_m^{(\tau, \delta, j+1)} \quad (j = \overline{1, 4})$ , где  $\mathbf{Q}_m^{(\tau, \delta, j)} \quad (j = \overline{1, 5})$  – квадратные матрицы третьего порядка, отличные от нуля элементы которых имеют вид

$$\begin{aligned} [\mathbf{Q}_m^{(\tau, \delta, 1)}]_{1,1} &= (m + \delta)^2 \tilde{c}_{11} - \tilde{c}_{22} - \tau^2 \tilde{c}_{66}, \\ [\mathbf{Q}_m^{(\tau, \delta, 1)}]_{1,2} &= \tau((m + \delta)\tilde{c}_{12} - \tilde{c}_{22} + (m + \delta - 1)\tilde{c}_{66}), \\ [\mathbf{Q}_m^{(\tau, \delta, 1)}]_{2,1} &= -\tau((m + \delta)\tilde{c}_{12} + \tilde{c}_{22} + (m + \delta + 1)\tilde{c}_{66}), \\ [\mathbf{Q}_m^{(\tau, \delta, 1)}]_{2,2} &= ((m + \delta)^2 - 1)\tilde{c}_{66} - \tau^2 \tilde{c}_{22}, \\ [\mathbf{Q}_m^{(\tau, \delta, 1)}]_{3,1} &= k((m + \delta)\tilde{c}_{13} - \tilde{c}_{23} + (m + \delta + 1)\tilde{c}_{55}), \\ [\mathbf{Q}_m^{(\tau, \delta, 1)}]_{3,2} &= \tilde{k}\tau(\tilde{c}_{23} + \tilde{c}_{44}), \quad [\mathbf{Q}_m^{(\tau, \delta, 1)}]_{3,3} = (m + \delta + 1)^2 \tilde{c}_{55} - \tau^2 \tilde{c}_{44}, \\ [\mathbf{Q}_m^{(\tau, \delta, 2)}]_{1,1} &= \Omega^2 - \tilde{k}^2 \tilde{c}_{55}, \quad [\mathbf{Q}_m^{(\tau, \delta, 2)}]_{2,2} = \Omega^2 - \tilde{k}^2 \tilde{c}_{44}, \quad [\mathbf{Q}_m^{(\tau, \delta, 2)}]_{1,1} = \Omega^2 - \tilde{k}^2 \tilde{c}_{33}, \\ [\mathbf{Q}_m^{(\tau, \delta, 2)}]_{1,3} &= -\tilde{k}((m + \delta)\tilde{c}_{13} - \tilde{c}_{23} + (m + \delta - 1)\tilde{c}_{55}), \\ [\mathbf{Q}_m^{(\tau, \delta, 2)}]_{2,3} &= \tilde{k}\tau(\tilde{c}_{23} + \tilde{c}_{44}), \quad [\mathbf{Q}_m^{(\tau, \delta, 3)}]_{1,1} = \lambda q(\tilde{c}_{12} - q\tilde{c}_{11}/2), \\ [\mathbf{Q}_m^{(\tau, \delta, 3)}]_{1,2} &= [\mathbf{Q}_m^{(\tau, \delta, 3)}]_{2,1} = \tau \lambda q(\tilde{c}_{12} - \tilde{c}_{66})/2, \\ [\mathbf{Q}_m^{(\tau, \delta, 3)}]_{2,2} &= -\lambda q(q + 2)\tilde{c}_{66}/2, \quad [\mathbf{Q}_m^{(\tau, \delta, 3)}]_{3,3} = -\lambda q^2 \tilde{c}_{55}/2, \\ [\mathbf{Q}_m^{(\tau, \delta, 3)}]_{3,1} &= [\mathbf{Q}_m^{(\tau, \delta, 4)}]_{1,3} = \tilde{k} \lambda q(\tilde{c}_{55} - \tilde{c}_{13})/2, \\ [\mathbf{Q}_m^{(\tau, \delta, 5)}]_{1,1} &= -\lambda^2 q^2 \tilde{c}_{11}/4, \quad [\mathbf{Q}_m^{(\tau, \delta, 5)}]_{2,2} = -\lambda^2 q^2 \tilde{c}_{66}/4, \quad [\mathbf{Q}_m^{(\tau, \delta, 5)}]_{3,3} = -\lambda^2 q^2 \tilde{c}_{55}/4. \end{aligned}$$

Условие разрешимости (13) распадается на два независимых уравнения

$$a\delta^4 - b\delta^2 + g = 0, \quad (15)$$

$$(\delta + 1)^2 \tilde{c}_{55} - \tau^2 \tilde{c}_{44} = 0, \quad (16)$$

где

$$a = \tilde{c}_{11}\tilde{c}_{66}, \quad b = \tau^2 \zeta + \tilde{c}_{66}(\tilde{c}_{11} + \tilde{c}_{22}), \quad g = (\tau^2 - 1)^2 \tilde{c}_{22}\tilde{c}_{66}, \quad \zeta = \tilde{c}_{11}\tilde{c}_{22} - \tilde{c}_{12}(\tilde{c}_{12} + 2\tilde{c}_{66}).$$

Из четырех корней биквадратного уравнения (15) только два

$$\delta_1 = \sqrt{(b - \sqrt{d})/(2a)}, \quad \delta_2 = \sqrt{(b + \sqrt{d})/(2a)} \quad (17)$$

потенциально могут удовлетворять ограничениям (12). Здесь

$$d = b^2 - 4ag = h\tau^4 + s\tau^2 + v, \\ h = \zeta^2 - 4\tilde{c}_{11}\tilde{c}_{22}\tilde{c}_{66}^2, \quad s = 2\tilde{c}_{66}(\zeta(\tilde{c}_{11} + \tilde{c}_{22}) + 4\tilde{c}_{11}\tilde{c}_{22}\tilde{c}_{66}), \quad v = \tilde{c}_{66}^2(\tilde{c}_{11} - \tilde{c}_{22})^2.$$

Достаточным условием, обеспечивающим выполнение для  $\delta_j$  ( $j=1,2$ ) требований (12) при любых значениях параметра  $\tau$  будет

$$\zeta \geq 0 \tag{18}$$

при выполнении которого  $0 < \delta_1 < \delta_2$ , если  $d > 0$ , и  $\Re(\delta_1) = \Re(\delta_2) > 0$ ,  $\Im(\delta_1) = -\Im(\delta_2) \neq 0$ , если  $d < 0$ . Следует отметить, что для изотропных и трансверсально изотропных материалов условие (18) выполняется всегда. Из того, что дискриминант квадратного относительно  $\tau^2$  уравнения  $d(\tau^2) = 0$  всегда остается положительным

$$s^2 - 4hv = 16\tilde{c}_{11}\tilde{c}_{22}\tilde{c}_{66}^2(\zeta + \tilde{c}_{66}(\tilde{c}_{11} + \tilde{c}_{22}))^2 > 0$$

следует, что в дополнение к условию (18) для обеспечения требования  $\delta_1 \neq \delta_2$  необходимо также добавить обязательное ограничение на параметр  $\tau$  вида

$$d(\tau^2) \neq 0. \tag{19}$$

При выполнении (18) для каждого  $\tau$  из (9) удовлетворяющего (19) корням (17) соответствуют два различных начальных векторных коэффициента разложения (11)  $\mathbf{X}_0^{(\tau, \delta_1)}$  и  $\mathbf{X}_0^{(\tau, \delta_2)}$  с элементами

$$\begin{aligned} [\mathbf{X}_0^{(\tau, \delta_j)}]_1 &= [\mathbf{Q}_0^{(\tau, \delta_j, 1)}]_{2,2}, \quad [\mathbf{X}_0^{(\tau, \delta_j)}]_2 = -[\mathbf{Q}_0^{(\tau, \delta_j, 1)}]_{2,1}, \quad (j=1,2), \\ [\mathbf{X}_0^{(\tau, \delta_j)}]_3 &= \left( [\mathbf{Q}_0^{(\tau, \delta_j, 1)}]_{2,1} [\mathbf{Q}_0^{(\tau, \delta_j, 1)}]_{3,2} - [\mathbf{Q}_0^{(\tau, \delta_j, 1)}]_{2,2} [\mathbf{Q}_0^{(\tau, \delta_j, 1)}]_{3,1} \right) / [\mathbf{Q}_0^{(\tau, \delta_j, 1)}]_{3,3} \end{aligned} \tag{20}$$

которые в свою очередь на основании (14) определяют два набора векторных коэффициентов

$$\left\{ \left\{ \mathbf{X}_m^{(\tau, \delta_j)} \right\}_{m=0}^\infty \right\}_{j=1}^2$$

в разложениях (11) двух независимых частных решений уравнений (10).

Из двух корней квадратного уравнения (16) только один

$$\delta_3 = |\tau| \sqrt{\tilde{c}_{44}/\tilde{c}_{55}} - 1 \tag{21}$$

удовлетворяет ограничениям (12). Ему соответствует для выбранного  $\tau$  из (9) третий начальный векторный коэффициент разложения (11)

$$\mathbf{X}_0^{(\tau, \delta_3)} = [0, 0, 1]^T, \tag{22}$$

определяющий на основании (14) третий набор векторных коэффициентов  $\{\mathbf{X}_m^{(\tau, \delta_3)}\}_{m=0}^\infty$  в разложениях (11) третьего частного решения уравнений (10).

Таким образом, при условии выполнения ограничений (18) для каждого  $\tau$  из (9) удовлетворяющего (19) построен набор из трех независимых частных решений уравнений (10). Учитывая, что указанные наборы частных решений с точностью до множителя для  $\tau = \tau_*$  и  $\tau = -\tau_*$  эквивалентны, компоненты вектора перемещений в общем решении спектральной задачи (1)–(4) окончательно определяются так:

$$\begin{aligned} & [u_r(r, \theta, z, t), u_\theta(r, \theta, z, t), u_z(r, \theta, z, t)]^T = \\ & = \exp(-f_{\lambda,p}(r)/2 - i\omega t + i\tilde{k}z) \mathbf{T}^{(\tau)}(\theta) \cdot \mathbf{U}^{(\tau)}(r) \cdot \mathbf{P}^{(\tau)}; \end{aligned} \quad (23)$$

$$\tau = -(\beta + \pi/2)/\alpha + \pi j/\alpha \quad (j \in \mathbb{N}). \quad (24)$$

Здесь  $\mathbf{P}^{(\tau)}$  – произвольные векторные коэффициенты;  $\mathbf{T}^{(\tau)}(\theta)$  – диагональная матрица, отличные от нуля элементы которой равны  $[\mathbf{T}^{(\tau)}(\theta)]_{1,1} = \cos(\tau\theta + \beta)$ ,  $[\mathbf{T}^{(\tau)}(\theta)]_{2,2} = \sin(\tau\theta + \beta)$ ,  $[\mathbf{T}^{(\tau)}(\theta)]_{3,3} = i \cos(\tau\theta + \beta)$ ;  $\mathbf{U}^{(\tau)}(r)$  – базисное решение вида

$$\mathbf{U}^{(\tau)}(r) = \mathbf{A}^{(u)}(r) \sum_{m=0}^{\infty} r^{m+\delta} [\mathbf{X}_m^{(\tau,\delta_1)}, \mathbf{X}_m^{(\tau,\delta_2)}, \mathbf{X}_m^{(\tau,\delta_3)}]. \quad (25)$$

По аналогии с (8) вводятся представления

$$\begin{aligned} \sigma_j(r, \theta, z, t) &= \exp(f_{\lambda,q}(r)/2) \tilde{\sigma}_j^{(\tau)}(r) \cos(\tau\theta + \beta) \exp(-i\omega t + i\tilde{k}z) \\ & \quad (j = rr, \theta\theta, zz), \\ \sigma_{\theta z}(r, \theta, z, t) &= i \exp(f_{\lambda,q}(r)/2) \tilde{\sigma}_{\theta z}^{(\tau)}(r) \sin(\tau\theta + \beta) \exp(-i\omega t + i\tilde{k}z), \\ \sigma_{rz}(r, \theta, z, t) &= i \exp(f_{\lambda,q}(r)/2) \tilde{\sigma}_{rz}^{(\tau)}(r) \cos(\tau\theta + \beta) \exp(-i\omega t + i\tilde{k}z), \\ \sigma_{r\theta}(r, \theta, z, t) &= \exp(f_{\lambda,q}(r)/2) \tilde{\sigma}_{r\theta}^{(\tau)}(r) \sin(\tau\theta + \beta) \exp(-i\omega t + i\tilde{k}z) \end{aligned} \quad (26)$$

и на основании (2), (3), (7), (23), (25) на спектре (24) определяются соотношения для компонент тензора напряжений в общем решении спектральной задачи (1)–(4)

$$\begin{aligned} & [\sigma_{rr}(r, \theta, z, t), \sigma_{\theta\theta}(r, \theta, z, t), \sigma_{zz}(r, \theta, z, t), \\ & \sigma_{\theta z}(r, \theta, z, t), \sigma_{rz}(r, \theta, z, t), \sigma_{r\theta}(r, \theta, z, t)]^T = \\ & = \exp(f_{\lambda,p}(r)/2 - i\omega t + i\tilde{k}z) \mathbf{H}^{(\tau)}(\theta) \cdot \mathbf{S}^{(\tau)}(r) \cdot \mathbf{P}^{(\tau)}, \end{aligned} \quad (27)$$

где  $\mathbf{H}^{(\tau)}(\theta)$  – диагональная матрица, отличные от нуля элементы которой равны

$$\begin{aligned} [\mathbf{H}^{(\tau)}(\theta)]_{j,j} &= \cos(\tau\theta + \beta) \quad (j = \overline{1,3}), \quad [\mathbf{H}^{(\tau)}(\theta)]_{4,4} = i \sin(\tau\theta + \beta), \\ [\mathbf{H}^{(\tau)}(\theta)]_{5,5} &= i \cos(\tau\theta + \beta), \quad [\mathbf{H}^{(\tau)}(\theta)]_{6,6} = \sin(\tau\theta + \beta); \end{aligned}$$

$\mathbf{S}^{(\tau)}(r)$  – базисное решение вида

$$\mathbf{S}^{(\tau)}(r) = \mathbf{A}^{(s)}(r) \cdot \sum_{m=0}^{\infty} r^{m+\delta} [\mathbf{M}_m^{(\tau,\delta_1)}(r) \cdot \mathbf{X}_m^{(\tau,\delta_1)}, \mathbf{M}_m^{(\tau,\delta_2)}(r) \cdot \mathbf{X}_m^{(\tau,\delta_2)}, \mathbf{M}_m^{(\tau,\delta_3)}(r) \cdot \mathbf{X}_m^{(\tau,\delta_3)}]. \quad (28)$$

Здесь  $\mathbf{A}^{(s)}(r)$  – диагональная матрица шестого порядка, отличные от нуля элементы которой имеют вид  $[\mathbf{A}^{(s)}(r)]_{j,j} = r^{-1}$  ( $j = 1, 2, 3, 6$ ),  $[\mathbf{A}^{(s)}(r)]_{j,j} = 1$  ( $j = 4, 5$ );

$$\begin{aligned} [\mathbf{M}_m^{(\tau, \delta)}(r)]_{1,1} &= (m + \delta - \lambda q r^q / 2) \tilde{c}_{11} + \tilde{c}_{12}, \\ [\mathbf{M}_m^{(\tau, \delta)}(r)]_{1,2} &= \tau \tilde{c}_{12}, \quad [\mathbf{M}_m^{(\tau, \delta)}(r)]_{1,3} = -\tilde{k} \tilde{c}_{13} r^2, \\ [\mathbf{M}_m^{(\tau, \delta)}(r)]_{2,1} &= (m + \delta - \lambda q r^q / 2) \tilde{c}_{12} + \tilde{c}_{22}, \\ [\mathbf{M}_m^{(\tau, \delta)}(r)]_{2,2} &= \tau \tilde{c}_{22}, \quad [\mathbf{M}_m^{(\tau, \delta)}(r)]_{2,3} = -\tilde{k} \tilde{c}_{23} r^2, \\ [\mathbf{M}_m^{(\tau, \delta)}(r)]_{3,1} &= (m + \delta - \lambda q r^q / 2) \tilde{c}_{13} + \tilde{c}_{23}, \\ [\mathbf{M}_m^{(\tau, \delta)}(r)]_{3,2} &= \tau \tilde{c}_{23}, \quad [\mathbf{M}_m^{(\tau, \delta)}(r)]_{3,3} = -\tilde{k} \tilde{c}_{33} r^2, \\ [\mathbf{M}_m^{(\tau, \delta)}(r)]_{4,1} &= 0, \quad [\mathbf{M}_m^{(\tau, \delta)}(r)]_{4,2} = \tilde{k} \tilde{c}_{44}, \quad [\mathbf{M}_m^{(\tau, \delta)}(r)]_{4,3} = -\tau \tilde{c}_{44}, \\ [\mathbf{M}_m^{(\tau, \delta)}(r)]_{5,1} &= \tilde{k} \tilde{c}_{55}, \quad [\mathbf{M}_m^{(\tau, \delta)}(r)]_{5,2} = 0, \\ [\mathbf{M}_m^{(\tau, \delta)}(r)]_{5,3} &= (m + \delta + 1 - \lambda q r^q / 2) \tilde{c}_{55}, \\ [\mathbf{M}_m^{(\tau, \delta)}(r)]_{6,1} &= -\tau \tilde{c}_{66}, \quad [\mathbf{M}_m^{(\tau, \delta)}(r)]_{6,3} = 0, \\ [\mathbf{M}_m^{(\tau, \delta)}(r)]_{6,2} &= (m + \delta - 1 - \lambda q r^q / 2) \tilde{c}_{66}. \end{aligned}$$

Специальный вид представлений для функций амплитудных составляющих компонент вектора перемещений (8) и тензора напряжений (26) обуславливает при  $m \rightarrow \infty$  справедливость асимптотических оценок для матричных коэффициентов в рекуррентных соотношениях (14)

$$\mathbf{B}_m^{(\tau, \delta, 1)} \approx m^{-1} \tilde{\mathbf{B}}^{(\tau, \delta, 1)}, \quad \mathbf{B}_m^{(\tau, \delta, j)} \approx m^{-2} \tilde{\mathbf{B}}^{(\tau, \delta, j)} \quad (j = \overline{2, 4}),$$

непосредственным следствием которых является равномерная и по норме сходимость разложений в (25) и (28) на любом конечном отрезке  $r \in [0, r_*]$  ( $r_* < \infty$ ) [6]. Здесь  $\tilde{\mathbf{B}}^{(\tau, \delta, j)}$  – главные члены асимптотик, отличные от нуля элементы которых равны

$$\begin{aligned} [\tilde{\mathbf{B}}^{(\tau, \delta, 1)}]_{1,3} &= \tilde{k} (\tilde{c}_{13} + \tilde{c}_{55}) / \tilde{c}_{11}, \\ [\tilde{\mathbf{B}}^{(\tau, \delta, 2)}]_{1,1} &= \lambda q (q \tilde{c}_{11} - 2 \tilde{c}_{12}) / (2 \tilde{c}_{11}), \quad [\tilde{\mathbf{B}}^{(\tau, \delta, 2)}]_{1,2} = \tau \lambda q (\tilde{c}_{66} - \tilde{c}_{12}) / (2 \tilde{c}_{11}), \\ [\tilde{\mathbf{B}}^{(\tau, \delta, 2)}]_{2,1} &= \tau \lambda q (\tilde{c}_{66} - \tilde{c}_{12}) / (2 \tilde{c}_{66}), \quad [\tilde{\mathbf{B}}^{(\tau, \delta, 2)}]_{2,2} = \lambda q (q + 2) / 2 \\ [\tilde{\mathbf{B}}^{(\tau, \delta, 2)}]_{3,1} &= \tilde{k} \lambda q (\tilde{c}_{13} - \tilde{c}_{55}) / (2 \tilde{c}_{55}), \quad [\tilde{\mathbf{B}}^{(\tau, \delta, 2)}]_{3,3} = \lambda q^2 / 2, \\ [\tilde{\mathbf{B}}^{(\tau, \delta, 3)}]_{1,3} &= \tilde{k} \lambda q (\tilde{c}_{13} - \tilde{c}_{55}) / (2 \tilde{c}_{11}), \quad [\tilde{\mathbf{B}}^{(\tau, \delta, 4)}]_{j,j} = \lambda^2 q^2 / 4 \quad (j = \overline{1, 3}). \end{aligned}$$

На основе общих решений (23), (24) и (27), (24) спектральной задачи (1)–(4), а также граничных условий соответственно (5) и (6) для каждого  $\tau$  из (24) не противоречащего ограничению (19) определяются две независимые дисперсионные задачи:

$$\Phi_1^{(\tau)}(\Omega, \tilde{k}) = \det(\mathbf{U}^{(\tau)}(1)) = 0, \quad \mathbf{U}^{(\tau)}(1) \cdot \mathbf{P}^{(\tau)} = \mathbf{O}; \quad (29)$$

$$\Phi_2^{(\tau)}(\Omega, \tilde{k}) = \det\left([\mathbf{S}^{(\tau)}(1)]_{(1,5,6),1..3}\right) = 0, \quad [\mathbf{S}^{(\tau)}(1)]_{(1,5,6),1..3} \cdot \mathbf{P}^{(\tau)} = \mathbf{O}. \quad (30)$$

**Результаты численных исследований.** В качестве объектов для численного исследования факторов влияния геометрии  $\alpha$  и параметров радиальной неоднородности  $(\lambda, q)$  материала волновода на топологическую картину спектра бегущих нормальных упругих волн были выбраны соответствующие дисперсионной задаче (30) свободные на цилиндрическом участке граничной поверхности цилиндры, поперечное сечение которых представляет собой сектор угловой меры  $\alpha = 5\pi/11$  и  $\alpha = 10\pi/11$ . Радиально неоднородный цилиндрически-ортотропный материал волноводов имел в представлениях (7) базовые нормированные модули упругости  $\{\tilde{c}_{11}, \tilde{c}_{12}, \tilde{c}_{13}, \tilde{c}_{22}, \tilde{c}_{23}, \tilde{c}_{33}, \tilde{c}_{44}, \tilde{c}_{55}, \tilde{c}_{66}\}$ , соответствующие однородному цилиндрически-ортотропному материалу с нормированными характеристиками [7]

$$\begin{aligned} \tilde{E}_1 = 43/24, \quad \tilde{E}_2 = 179/24, \quad \tilde{E}_3 = 131/24, \quad \tilde{G}_{23} = 28/24, \quad \tilde{G}_{13} = 1, \quad \tilde{G}_{12} = 1, \\ v_{23} = 0.15, \quad v_{12} = 0.08, \quad v_{13} = 0.102. \end{aligned}$$

Расчет фрагментов спектров бегущих нормальных волн  $S$ -типа проводился для азимутального волнового числа  $\tau$ , соответствующего  $j=1$  представлений (24), в диапазонах изменения нормализованной частоты  $\omega a/c_t \in [0; 50]$  и нормализованного продольного волнового числа  $ka \in [0; 20]$  ( $a = R_*$ ) для случаев однородного  $(\lambda, q) = (0, 0)$  и неоднородных  $(\lambda, q) \in \{(-\ln(2), 6), (\ln(3/2), 6)\}$  материалов волновода. Выбор указанных значений параметров функциональной неоднородности обосновывался задачей исследования влияния на спектральную картину характера локализации в теле волновода неоднородности материала:  $q = 6$  определяет зону локализации неоднородности у внешней поверхности волновода;  $\lambda = -\ln(2)$  и  $\lambda = \ln(3/2)$  характеризуют соответственно локальное уменьшение и увеличение на 50 % физико-механических характеристик материала.

Нормирующий параметр  $c_t$  с размерностью скорости для всей группы рисунков, относящихся к волноводам с одинаковой угловой мерой сектора в поперечном сечении, имел фиксированное значение, определяемое из условия равенства единице низшей ненулевой нормализованной критической частоты (мода с порядковым номером 1 в спектре) в случае однородного материала волновода:  $\Omega_{0,0}^{(1)}(0) \approx 0.6969$  при  $\alpha = 5\pi/11$ ;  $\Omega_{0,0}^{(1)}(0) \approx 0.5292$  при  $\alpha = 10\pi/11$ .

Ниже представлены спектры распространяющихся нормальных волн  $S$ -типа для неоднородных волноводов с параметрами неоднородности  $(\lambda, q) = (-\ln(2), 6)$  и  $(\lambda, q) = (\ln(3/2), 6)$  при  $\alpha = 5\pi/11$  (соответственно рис. 1 и рис. 2) и  $\alpha = 10\pi/11$  (соответственно рис. 3 и рис. 4). Места визуального контакта мод характеризуют зоны

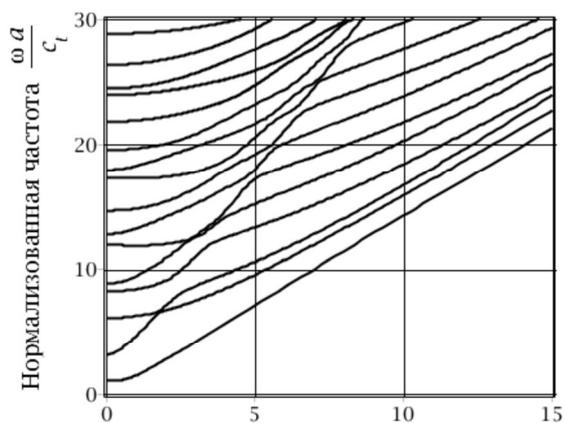


Рис. 1

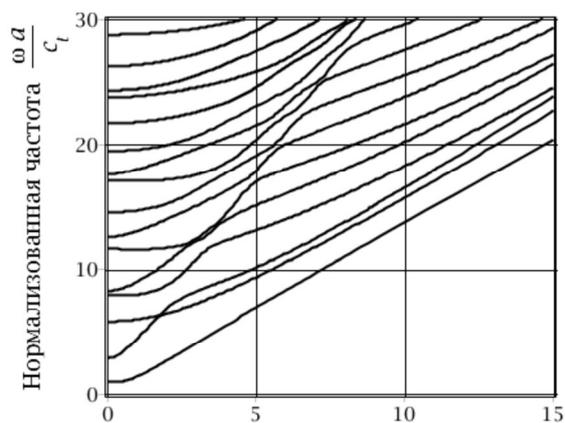


Рис. 2

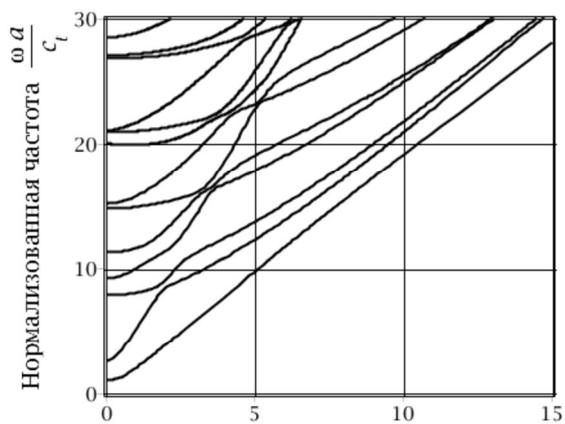


Рис. 3

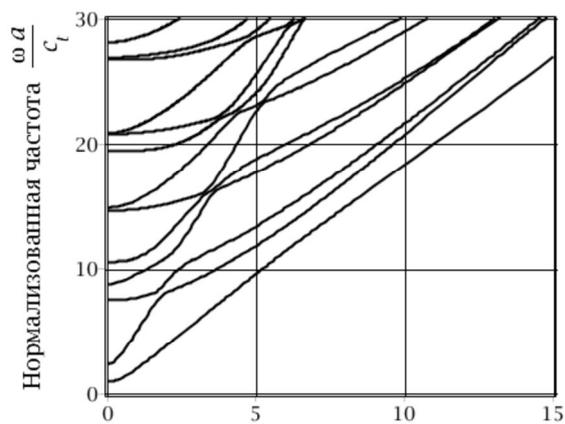


Рис. 4

их локального сближения и отталкивания. Сравнительный анализ представленных спектров показывает относительную стабильность общей качественной топологической картины мод распространяющихся волн, при этом отмечается локальное количественное влияние характера неоднородности на поведения отдельных мод. Для анализа указанных количественных различий полученных спектров использовалась функция сравнения парных по номеру в соответствующих спектрах мод  $\Delta\Omega(k) = (\omega_{\lambda,q}(k) - \omega_{0,0}(k))a/c_t$ . Результаты для участвующих в сравнении пар волноводов "однородный – неоднородный цилиндр" представлены для пяти низших мод, порядковый номер сопоставляемых мод визуализировался уникальным в рамках рисунка типом линии. Ниже приведены результаты сравнений для пар волноводов с

параметрами неоднородности  $(\lambda, q) = (-\ln(2), 6)$  и  $(\lambda, q) = (\ln(3/2), 6)$  при  $\alpha = 5\pi/11$  (соответственно рис. 5 и рис. 6) и  $\alpha = 10\pi/11$  (соответственно рис. 7 и рис. 8). В качестве общей тенденции отмечается существенное влияние неоднородности материала волновода на поведение первой моды в средневолновом  $ka \in [5; 10]$  и, особенно в коротковолновом  $ka \in [10; 20]$  диапазоне, в то время, как на поведение мод, начиная со второй, фактор неоднородности сказывался в первую очередь в длинноволновом диапазоне  $ka \in [0; 5]$ , а в коротковолновом диапазоне  $ka \in [10; 20]$  его

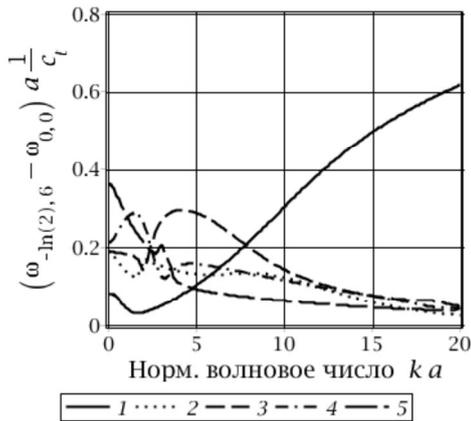


Рис. 5

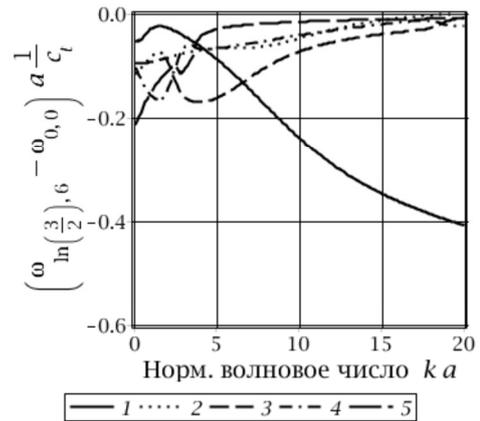


Рис. 6

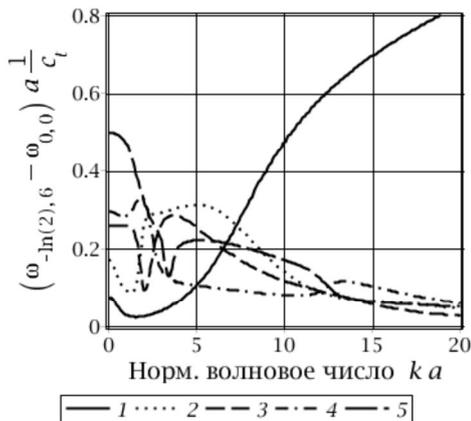


Рис. 7

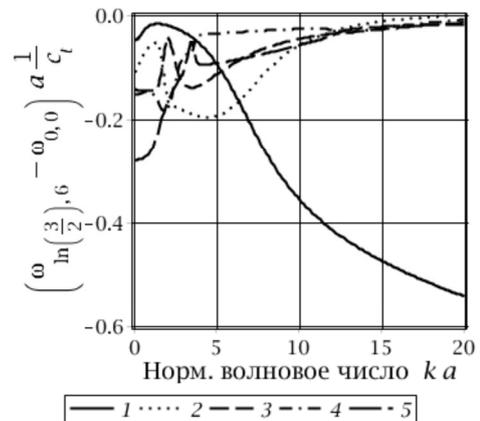


Рис. 8

влияние фактически нивелировалось. При этом в исследованном диапазоне изменения нормализованной частоты в длинноволновом диапазоне максимальным влияние неоднородности на поведение старших мод проявилось для пятой моды при  $k \rightarrow 0$ . Эта закономерность отмечается для всех рассмотренных значений параметров неоднородности  $(\lambda, q)$  и угловой меры сектора в поперечном сечении волновода  $\alpha$ . Общим также выявилось системное смещение всех исследованных мод в область меньших частот при локальном увеличении физико-механических характеристик материала ( $\lambda = \ln(3/2)$ ) и соответственно в область больших частот при локальном уменьшении физико-механических характеристик материала ( $\lambda = -\ln(2)$ ).

Ниже представлены графики нормализованных фазовых (рис. 9 и рис. 10) и групповых (рис. 11 и рис. 12) скоростей бегущих нормальных волн в неоднородных цилиндрах с параметрами неоднородности  $(\lambda, q) = (\ln(3/2), 6)$  при  $\alpha = 5\pi/11$  (соответственно рис. 9 и рис. 11) и  $\alpha = 10\pi/11$  (соответственно рис. 10 и рис. 12).

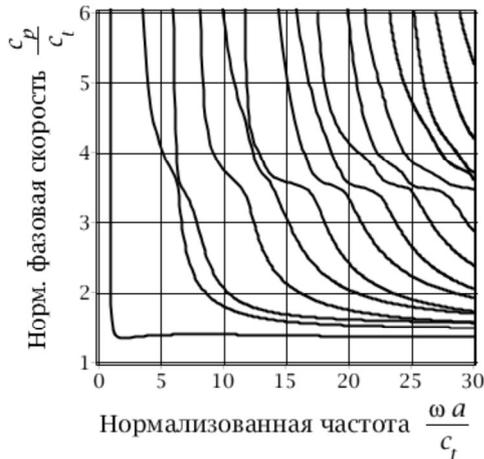


Рис. 9

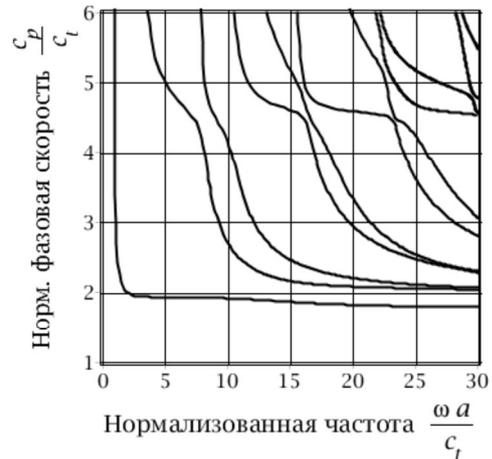


Рис. 10

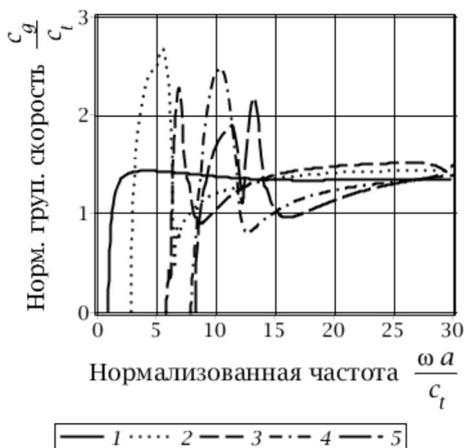


Рис. 11

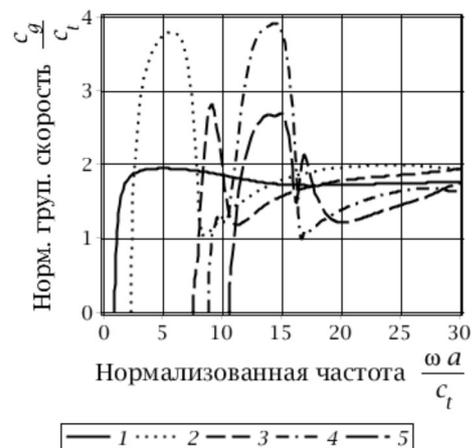


Рис. 12

Полученные результаты перспективны для использования в прикладных исследованиях, связанных с расчетами характеристик волноводных компонентов акустоэлектронных устройств, анализа моделей ультразвуковой диагностики.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Новицкий Д.Л. Распространение продольных волн в стержне, обладающем цилиндрической ортотропией / Д.Л. Новицкий // Конструирование и технологии машиностроения. – 1967. – № 3. – С.33-38.
2. Моисеенко И.А. Спектры нормальных упругих волн кручения в экспоненциально-неоднородных трансверсально-изотропных цилиндрах / И.А. Моисеенко // Теоретическая и прикладная механика. – 2014. – Вып. 9 (55). – С. 139-145.
3. Моисеенко И.А. Продольные волны в экспоненциально-неоднородных трансверсально-изотропных цилиндрах / И.А. Моисеенко // Вестник Запорожского национального университета: Сборник

- научных статей. Физико-математические науки. – Запорожье: Запорожский национальный университет. – 2015. – № 3. – С. 179-189.
4. Моисеенко И.А. Спектры неосесимметричных нормальных упругих волн в ортотропных цилиндрах с функционально-градиентной радиальной неоднородностью / И.А. Моисеенко, В.И. Сторожев // Механика твердого тела. – 2015. – Вып. 45. – С. 112-124.
  5. Моисеенко И.А. Спектры нормальных упругих волн в трансверсально изотропных волноводах секторного сечения с функционально-градиентной радиальной неоднородностью / И.А. Моисеенко // Труды ИПММ. – 2015. – Т. 11. – С. 100-113.
  6. Гантмахер Ф.Р. Теория матриц / Ф.Р. Гантмахер. – М.: Наука, 1966. – 576 с.
  7. Шульга Н.А. Распространение неосесимметричных упругих волн в анизотропном полом цилиндре / Н.А. Шульга, А.Я. Григоренко, Т.Л. Ефимова // Прикладная механика. – 1986. – Т. 22. – № 8. – С. 118-121.

*Поступила в редакцию 19.12.2017 г.*

#### NORMAL WAVES ALONG THE ORTHOTROPIC FUNCTIONALLY GRADIENT CYLINDERS OF THE SECTORAL CROSS SECTION

*I.A. Moiseyenko*

The wave motion is described on the basis of a complete system of linear dynamical equations of elasticity theory. The elastic modules and density of the cylinder material are taken as a exponentially-power functions of the radial coordinate. The boundary conditions on parts of the sector cut are simulated applying an absolutely flexible non-stretchable film. The general solution of a system of differential equations of the model is constructed for an arbitrary azimuthal wave-number in the form of expansions of radial components of the solution in matrix series converges uniformly and in norm. The dispersion relations describing the harmonic spectra of normal waves in the case of free and rigidly fixed of cylindrical portion the boundary surface, is presented. The effect of radial non-homogeneity ratios and of angular measure of the sector cut on the topology of the dispersion spectrums, distribution of the phase and group velocities of normal propagating waves is studied.

*Keywords:* FGMs; cylindrical-orthotropic waveguide; sector cut; normal waves; dispersion relations.

**Моисеенко Игорь Алексеевич**

кандидат физико-математических наук, доцент;  
Донецкий национальный университет, г. Донецк,  
доцент кафедры теории упругости и  
вычислительной математики  
E-mail: mian@i.ua  
+38 (050) 0845402

**Moiseyenko Igor Alekseyevich**

Candidate of Physico-Mathematical Sciences, Docent  
Donetsk National University, Donetsk

## Ф И З И К А

УДК 535

### МЕТОД МАТРИЦ ПЛОТНОСТИ В ТЕОРИИ ДВУХУРОВНЕВОГО ЛАЗЕРА

© 2017. *Б.В. Бондарев*

В ранней работе автора было получено квантовой кинетическое уравнение для матрицы плотности. Уравнение содержит два слагаемых в правой части. Первое слагаемое такое же как в уравнении Лиувилля – фон Неймана. Второе слагаемое характеризует диссипативные члены. Это квантовое уравнение может быть записано в любом представлении. Показано, что это уравнение имеет в теории возмущений порядок, связанный с параметром порядка. Разложение по параметру порядка приводит к двум уравнениям, которые определяют нулевое и первое приближение матрицы плотности. Уже нулевое представление матрицы плотности в связи с присутствием в гамильтониане, зависящего от времени возмущения, говорит о том, что состояния квантовой системы являются смешанным, т.е. что матрица плотности не будет равна произведению волновых функций.

В этой работе метод матриц плотности применяется в теории лазеров с двумя уровнями энергии. Записанное для атома, уравнение матрицы плотности нулевого приближения имеет очень простой и широко известный вид. Во втором приближении квантовое кинетическое уравнение для матрицы плотности переходит в классическое кинетическое уравнение, если матрица плотности имеет диагональный вид. Получен гамильтониан, который так же имеет диагональный вид. В квантовой механике такой вид может быть получен при помощи унитарной матрицы. Элементы диагонального гамильтониана в этом представлении есть собственные значения энергии атома. Найдена матрица плотности в этом представлении. Получены диссипативные матрицы, которые характеризуют операции накачки и затухания. В представлении, где гамильтониан диагонален, записаны уравнения, которые описывают работу лазера.

**Ключевые слова:** матрица плотности, уравнение для матрицы плотности, двухуровневый атом, унитарная матрица, собственный уровень энергии, кинетическое уравнение.

**1. Введение.** В 1964 году Н.Г. Басов, А.М. Прохоров и Ч.Х. Таунс стали лауреатами Нобелевской премии. Они были удостоены этой премии за фундаментальные исследования в области квантовой электроники. Эти исследования привели к созданию мазеров и лазеров [1, 2]. В книгах [3–5] приведены формулы, описывающие современные лазеры.

Рассмотрим принцип работы квантового генератора – лазера. Основным элементом квантового генератора является активная среда, т.е. вещество, в котором создается инверсная населенность уровней. Активная среда обычно имеет форму длинного цилиндра (рис. 1.1). У торцов этого цилиндра перпендикулярно к его оси расположены два плоскопараллельных зеркала по одному у каждого торца. Назначение этих зеркал – увеличить за счет многократного прохождения луча через активную среду длину пути, на котором происходит усиление излучения. Зеркала образуют так называемый резонатор. Между ними возникает стоячая электромагнитная волна. Одно из зеркал делают полупрозрачным.

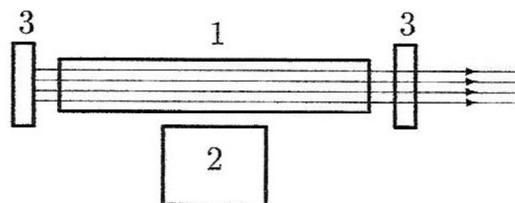


Рис. 1.1. Схема квантового генератора:  
1 – активное вещество; 2 – устройство накачки; 3 – зеркала

Через это зеркало из резонатора выходит электромагнитное излучение в виде узкого, почти нерасходящегося луча.

Процесс, в ходе которого активной среде некоторым образом передается энергия и создается инверсия населенностей уровней, называют накачкой. Энергия накачки может получаться в виде света, электрического тока, энергии химической или ядерной реакций, тепловой или механической энергии.

Для создания инверсии населенностей уровней энергии были предложены различные методы. Наиболее удобным и распространенным из них является предложенный в 1955 году Басовым и Прохоровым метод двух уровней. На атомы или молекулы активного вещества некоторым образом интенсивно воздействуют так, что электроны в них переходят из основного состояния  $\varphi_1(\mathbf{r})$  с энергией  $\varepsilon_1$  в возбужденное состояние  $\varphi_2(\mathbf{r})$  с энергией  $\varepsilon_2$  (рис. 1.2).

В результате достаточно интенсивной накачки достигается насыщение, при котором число  $N_2$  электронов в состоянии  $\varphi_2(\mathbf{r})$  становится равным числу  $N_1$  электронов в основном состоянии  $\varphi_1(\mathbf{r})$ . При этом для пары уровней  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$  возникает инверсия населенностей ( $N_1 = N_2$ ). Только небольшая часть энергии, сообщаемой активной среде при накачке, преобразуется в энергию генерируемого излучения. Большая часть этой энергии переходит в тепло. Активная среда сильно нагревается и иногда ее приходится интенсивно охлаждать.

**2. Кинетика квантовых переходов.** Рассмотрим систему невзаимодействующих атомов, в которых валентный электрон может совершать квантовые переходы из одного стационарного состояния в другое. Сообщество атомов в состоянии  $\varphi_1$  с энергией  $\varepsilon_1$  может переходить в состояние  $\varphi_2$  с большей энергией  $\varepsilon_2$  при поглощении фотонов атомами. Число  $dN_{12}^{(\text{погл})}$  переходов, совершаемых электронами из состояния  $\varphi_1$  в состояние  $\varphi_2$  за время от  $t$  до  $t + dt$  при поглощении атомом фотона, пропорционально числу  $N_1(t)$  атомов в состоянии  $\varphi_1$ , времени  $dt$  и спектральной плотности энергии  $W(\omega)$  с частотой  $\omega$ , летящих на атомы:

$$dN_{12}^{(\text{погл})} = B_{12} W(\omega) N_1(t) dt,$$

где  $B_{12}$  – коэффициент пропорциональности, частота  $\omega$  этих фотонов определяется формулой

$$\omega = (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)/\hbar,$$

спектральная плотность энергии  $W(\omega)$  равна энергии электромагнитного излучения, которая приходится на единицу объема  $dV = 1$  и единицу частоты  $d\omega = 1$ :

$$W(\omega) dV d\omega.$$

Пусть в момент времени  $t$  в этой системе имеется число  $N_2(t)$  атомов, в которых электрон находится в состоянии  $\varphi_2$  с энергией  $\varepsilon_2$ . Число  $dN_{21}^{(\text{спонт})}$  спонтанных (самопроизвольных) переходов, совершаемых электронами из состояния  $\varphi_2$  в состояние  $\varphi_1$  с меньшей энергией  $\varepsilon_1$  с испусканием фотона за время от момента  $t$  до момента  $t + dt$ , пропорционально числу  $N_2(t)$  атомов и промежутку времени  $dt$ :

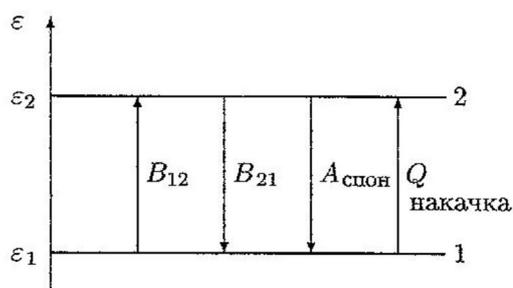


Рис. 1.2. Двухуровневая схема взаимодействия атома с излучением. Квантовый переход электрона из состояния  $\varphi_1$  в состояние  $\varphi_2$  и обратный переход

$$dN_{21}^{(\text{спон})} = A^{(\text{спонт})} N_2(t) dt ,$$

где  $A^{(\text{спон})}$  – положительный коэффициент. Эта величина называется вероятностью спонтанного перехода атома.

В действительности, кроме спонтанных переходов из состояния  $\varphi_2$  в состояние  $\varphi_1$ , атом может совершать вынужденные переходы между этими состояниями. Число  $dN_{21}^{(\text{инд})}$  атомов, совершающих вынужденные переходы из  $\varphi_2$  в  $\varphi_1$  за время от  $t$  до  $t + dt$ , пропорционально их числу  $N_2(t)$  в состоянии  $\varphi_2$ , промежутку времени  $dt$  и числу фотонов  $W(\omega)$ , вынуждающих атомы совершать такие переходы. Итак, для числа вынужденных (индуцированных) переходов можно записать следующую формулу:

$$dN_{21}^{(\text{инд})} = B_{21} W(\omega) N_2(t) dt ,$$

где  $B_{21}$  – коэффициент пропорциональности. Величины  $B_{12}$ ,  $B_{21}$  и  $A^{(\text{спон})}$  называют коэффициентами Эйнштейна.

Наконец, электроны можно заставить переходить из состояния 1 в состояние 2 в результате процесса, который называется накачкой. Процесс накачки мы обсуждать не будем. Но в этом процессе число электронов в состоянии 1 будет уменьшаться на величину

$$dN_{12}^{(\text{накачка})} = Q N_1(t) dt .$$

Но в этом процессе переход электронов не сопровождается испусканием или поглощением фотонов.

Сложив эти приращения будем иметь кинетическое уравнение

$$dN_1/dt = - [ Q + B_{12} W(\omega) ] N_1 + [ A^{(\text{спон})} + B_{21} W(\omega) ] N_2 , \quad (2.1)$$

где  $N_1 + N_2 = N$  – полное число атомов.

Если бы числа  $N_1$  и  $N_2$  были постоянны, то число фотонов испущенных или поглощенных атомами были равны

$$B_{12} W(\omega) N_1 = [ A^{(\text{спон})} + B_{21} W(\omega) ] N_2 .$$

Когда атомы находятся в равновесном состоянии, т.е.  $N_1 \sim e^{-\beta \varepsilon_1}$  и  $N_2 \sim e^{-\beta \varepsilon_2}$ , то

$$e^{\beta (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)} = [ A^{(\text{спон})} + B_{21} W(\omega) ] / [ B_{12} W(\omega) ] .$$

Теперь получим формулу для спектральной плотности энергии излучения:

$$W(\omega) = ( A^{(\text{спон})} / B_{12} ) / [ e^{\beta \hbar \omega} - B_{21} / B_{12} ] . \quad (2.2)$$

В квантовой оптике зависимость  $W(\omega)$  должна описываться формулой Планка:

$$W(\omega) = \hbar \omega^3 / (\pi^2 c^3) ( e^{\beta \hbar \omega} - 1 ) . \quad (2.3)$$

Из сравнения формул (2.2) и (2.3) получим

$$B_{12} = B_{21} , \quad A^{(\text{спон})} / B_{12} = \hbar \omega^3 / (\pi^2 c^3) . \quad (2.4)$$

Учитывая эти равенства, уравнение (2.1) запишем так

$$dN_1/dt = - [ Q + B W(\omega) ] N_1 + [ A + B W(\omega) ] N_2 ,$$

Это феноменологическое уравнение без участия квантовых законов.

**3. Матрица плотности.** Матрица плотности  $\rho_{nn'}$  есть самое общее описание системы в квантовой механике. Здесь  $n$  и  $n'$  есть квантовые параметры, задающие состояние системы. Это описание называется смешанным, если только матрица плотности не равна произведению волновых функций. Тогда это описание называется чистым. Смысл матрицы плотности заключается в том, что ее диагональные элементы есть вероятность  $w_n$  нахождения системы в квантовом состоянии  $n$ :

$$\rho_{nn} = w_n .$$

Сначала понятие матрицы плотности было определено в работе [6]. В настоящее время матрица плотности освещается в книгах [7, 8] и в оригинальных работах [9-18]. В настоящей работе метод матриц плотности применяется в теории лазеров.

**4. Уравнение для матрицы плотности.** В квантовой теории неравновесных процессов кинетическое уравнение для матрицы плотности  $\rho_{nn'}(t)$  было выведено из уравнения Лиувилля – фон Неймана [17]. Это уравнение имеет вид

$$i \hbar \dot{\rho}_{nn'} = \sum_m (H_{nm} \rho_{mn'} - \rho_{nm} H_{mn'}) + \\ + i \hbar \left\{ \sum_{m,m'} \gamma_{nm,m'n'} \rho_{mm'} - 1/2 \sum_m (\gamma_{nm} \rho_{mn'} + \rho_{nm} \gamma_{mn'}) \right\}, \quad (4.1)$$

где  $H_{nm}$  – матричные элементы гамильтониана системы,  $\gamma_{nm,m'n'}$  – некоторая матрица,

$$\gamma_{nn'} = \sum_m \gamma_{mn',nm} .$$

Уравнение (4.1) можно записать так

$$i \hbar \dot{\rho}_{nn'} = \sum_m (H_{nm} \rho_{mn'} - \rho_{nm} H_{mn'}) + i \hbar D_{nn'} ,$$

где  $D_{nn'}$  – диссипативная матрица.

Диагональный элемент  $\rho_{nn}$  есть вероятность  $w_n$  того, что система находится в состоянии  $n$ . Эта величина удовлетворяет условию нормировки

$$\sum_n \rho_{nn} = 1 . \quad (4.2)$$

Кроме этого матрица плотности  $\rho_{nm}$  удовлетворяет условию

$$\rho_{nm}^* = \rho_{mn} .$$

Аналогичному условию подчиняется гамильтониан:

$$H_{nm}^* = H_{mn} .$$

Рассмотрим систему, когда матрица плотности  $\rho_{nm}$  в произвольный момент времени  $t$  находится в диагональном состоянии:

$$\rho_{nm} = w_n \delta_{nm} ,$$

где  $\delta_{nm}$  – символ Кронекера. Тогда из уравнения (4.1) получим

$$\dot{w}_n = \sum_m (p_{nm} w_m - p_{mn} w_n) ,$$

где вероятность  $w_n$  удовлетворяет условию нормировки

$$\sum_n w_n = 1 , \\ p_{nm} = \gamma_{nm,mn} = (2 \pi / \hbar) \sum_N \sum_M |v_{nN,mM}|^2 W_N \delta(\varepsilon_n - \varepsilon_m + E_N - E_M) \quad (4.3)$$

есть вероятность перехода системы за единицу времени из состояния  $m$  в состояние  $n$ ,

$$W_N = \nu \exp(-\beta E_N) ,$$

есть вероятность того, что окружающая систему среда находится в равновесном состоянии с квантовыми числами  $N$ , а  $E_N$  есть его энергия в этом состоянии,  $\nu$  – нормировочный множитель,  $\beta = 1/(k_B T)$  – обратная температура;  $v_{nN,mM}$  – матричные элементы взаимодействия системы с ее окружением. Формула (4.3) есть золотое правила Ферми.

Если судить по правилу Ферми, то вероятность перехода  $p_{nm}$  всегда можно представить в виде

$$p_{nm} = p_{nm}^{(o)} e^{-\beta(\varepsilon_n - \varepsilon_m)/2}, \quad (4.4)$$

$$p_{nm}^{(o)} = p_{mn}^{(o)} . \quad (4.5)$$

Уравнение (4.1) может быть записано в операторной форме [11]. Это уравнение называется уравнением Линдблада и оно имеет вид

$$i \hbar \dot{\hat{q}} = [\hat{H} \hat{q}] + i \hbar \sum_{jk} C_{jk} [\hat{a}_j \hat{q} \hat{a}_k^\dagger - 1/2 (\hat{a}_k^\dagger \hat{a}_j \hat{q} + \hat{q} \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_j)], \quad (4.6)$$

где  $\hat{H}$  – гамильтониан,  $C_{jk}$  некоторые числа,  $\hat{a}_j$  – произвольные операторы. Из сравнения уравнений (4.1) и (4.6) получаем

$$\gamma_{nm,m'n'} = \sum_{jk} C_{jk} a_{nm,j} a_{m'n',k}^\dagger, \quad (4.7)$$

где  $a_{nm,j}$  – матричные элементы операторов  $\hat{a}_j$ . Уравнение (4.6) отличается возможностью использовать операторы  $\hat{a}_j$  для решения этого уравнения [18].

**5. Уравнение матрицы плотности первого порядка аппроксимации.** В работе [17] было показано, что уравнение (4.1) для статистического оператора  $\hat{q}$  были получены в первом приближении по гамильтониану взаимодействия системы и термостата. Поэтому это уравнение можно записать так:

$$i \hbar \dot{\hat{q}} = [\hat{H} \hat{q}] + \lambda i \hbar \hat{D}(\hat{q}) + \dots, \quad (5.1)$$

здесь  $\lambda$  есть параметр порядка,  $\hat{D}(\hat{q})$  – диссипативный оператор. Запишем статистический оператор  $\hat{q}$  следующим образом

$$\hat{q} = \hat{q}^{(0)} + \lambda \hat{q}^{(1)} + \dots, \quad (5.2)$$

где  $\hat{q}^{(0)}, \hat{q}^{(1)}, \dots$  есть приближения матрицы плотности.

Подставим оператор (5.2) в уравнение (5.1). Будем иметь

$$i \hbar (\dot{\hat{q}}^{(0)} + \lambda \dot{\hat{q}}^{(1)} + \dots) = [\hat{H}, \hat{q}^{(0)} + \lambda \hat{q}^{(1)} + \dots] + \lambda i \hbar \hat{D}(\hat{q}^{(0)} + \lambda \hat{q}^{(1)} + \dots).$$

Если параметр порядка  $\lambda = 0$ , то получим уравнение для невозмущенного статистического оператора  $\hat{q}^{(0)}$ :

$$i \hbar \dot{\hat{q}}^{(0)} = [\hat{H} \hat{q}^{(0)}]. \quad (5.3)$$

Первый параметр порядка  $\lambda = 1$ , дает

$$i \hbar \dot{\hat{q}}^{(1)} = [\hat{H} \hat{q}^{(1)}] + i \hbar \hat{D}(\hat{q}^{(0)}).$$

**6. Уравнение для матрицы плотности нулевого порядка.** Для двухуровневой схемы на первом уровне имеются  $g_1$  волновых функций  $\varphi_n(\mathbf{r})$ , а на уровне 2 –  $g_2$  волновых функций  $\varphi_m(\mathbf{r})$ . Теперь мы считаем, что все функции  $\varphi_n(\mathbf{r})$  равны приближенно одной функции  $\varphi_1(\mathbf{r})$ , а все функции  $\varphi_m(\mathbf{r})$  равны одной функции  $\varphi_2(\mathbf{r})$ :

$$\varphi_n(\mathbf{r}) \approx \varphi_1(\mathbf{r}), \quad \varphi_m(\mathbf{r}) \approx \varphi_2(\mathbf{r}).$$

Рассмотрим уравнения (4.1) матрицы плотности  $\varrho_{\alpha\alpha'}$  для двухуровневой схемы взаимодействия атома с излучением. Здесь  $\alpha$  и  $\alpha'$  есть квантовые числа состояний. В этом случае матрица плотности будет квадратной со стороны, равной двум:  $\varrho_{11}, \varrho_{12}, \varrho_{21}$  и  $\varrho_{22}$ . Здесь квантовые числа  $\alpha, \beta, \alpha'$  и  $\beta'$  равны только двум значениям 1 и 2.

Условие нормировки матрицы плотности (4.2) в нашем случае будет выглядеть так:

$$\sum_n \varrho_{nn} + \sum_m \varrho_{mm} = 1. \quad (6.1)$$

Теперь уравнение (6.1) будет иметь следующий вид

$$g_1 \varrho_{11} + g_2 \varrho_{22} = 1. \quad (6.2)$$

Получим гамильтониан системы в диагональном представлении. Оператор  $\hat{H}$  в самом простом представлении может выглядеть так:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V},$$

где  $\hat{H}_0$  – гамильтониан, который имеет матричные элементы вида

$$H_{\alpha\beta} = \varepsilon_{\alpha}^{(o)} \delta_{\alpha\beta} ,$$

$\varepsilon_{\alpha}^{(o)}$  – энергия атома; оператор  $\hat{V}$  дипольного взаимодействия неподвижного атома и излучения положим равным

$$\hat{V} = -\hat{\mathbf{d}} \cdot \mathbf{E} ,$$

$\hat{\mathbf{d}} = \hat{\mathbf{d}}(\mathbf{r})$  – оператор электрического дипольного момента атома,  $\mathbf{E} = \mathbf{E}(t)$  есть вектор напряженности электрического поля. Таким образом, оператор взаимодействия зависит только от координаты  $\mathbf{r}$  и времени  $t$ :  $\hat{V} = \hat{V}(\mathbf{r}, t)$ . Так как гамильтониан удовлетворяет условию  $H_{\alpha\beta}^* = H_{\beta\alpha}$ . Оператор  $\hat{V}$  так же должен подчиняться этому условию:

$$V_{\alpha\beta}^* = V_{\beta\alpha} ,$$

где  $V_{\alpha\beta}$  – матричные элементы оператора  $\hat{V}$ .

Рассмотрим нулевое приближение уравнения (5.3) для статистического оператора:

$$i \hbar \dot{\hat{\rho}}^{(o)} = [\hat{H} \hat{\rho}^{(o)}] .$$

Запишем это уравнение для матрицы плотности

$$\rho_{\alpha\beta}^{(o)} = \int \varphi_{\alpha}^* \hat{\rho}^{(o)}(\mathbf{r}) \varphi_{\beta} d\mathbf{r} .$$

Будем иметь

$$i \hbar \dot{\rho}_{\alpha\alpha'}^{(o)} = \sum_{\beta} ( H_{\alpha\beta} \rho_{\beta\alpha'}^{(o)} - \rho_{\alpha\beta}^{(o)} H_{\beta\alpha'} ) , \quad (6.3)$$

где матричные элементы гамильтониана

$$H_{\alpha\beta} = \varepsilon_{\alpha}^{(o)} \delta_{\alpha\beta} + V_{\alpha\beta} , \quad (6.4)$$

$\varepsilon_1^{(o)}$  и  $\varepsilon_2^{(o)}$  – энергии на первом и втором уровнях. Подставим гамильтониан (6.4) в уравнение (6.3) и получим

$$i \hbar \dot{\rho}_{\alpha\alpha'}^{(o)} = (\varepsilon_{\alpha}^{(o)} - \varepsilon_{\alpha'}^{(o)}) \rho_{\alpha\alpha'}^{(o)} + \sum_{\beta} ( V_{\alpha\beta} \rho_{\beta\alpha'}^{(o)} - \rho_{\alpha\beta}^{(o)} V_{\beta\alpha'} ) .$$

где

$$\hbar \omega_o = \varepsilon_2^{(o)} - \varepsilon_1^{(o)} \quad (6.5)$$

$\omega_o$  – частота перехода между уровнями, когда электрическое поле отсутствует.

Матрица плотности будет выглядеть так:

$$\begin{aligned} i \hbar \dot{\rho}_{11}^{(o)} &= V_{12} \rho_{21}^{(o)} - \rho_{12}^{(o)} V_{21} , \\ i \hbar \dot{\rho}_{12}^{(o)} &= -\hbar \omega_o \rho_{12}^{(o)} + V_{12} ( \rho_{22}^{(o)} - \rho_{11}^{(o)} ) , \\ i \hbar \dot{\rho}_{21}^{(o)} &= \hbar \omega_o \rho_{21}^{(o)} + V_{21} ( \rho_{11}^{(o)} - \rho_{22}^{(o)} ) , \\ i \hbar \dot{\rho}_{22}^{(o)} &= V_{21} \rho_{12}^{(o)} - \rho_{21}^{(o)} V_{12} , \end{aligned}$$

Здесь мы положили

$$V_{11} = 0 , \quad V_{22} = 0 . \quad (6.6)$$

Если напряженность электрического поля равна

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_o \cos \omega t ,$$

где  $\omega$  есть частота электрического поля. то матричные элементы оператора дипольного взаимодействия будут равны

$$\begin{aligned} V_{\alpha\beta} &= V_{\alpha\beta}^{(o)} \cos \omega t , \\ V_{\alpha\beta}^{(o)} &= -(\hat{\mathbf{d}} \cdot \mathbf{E}_o)_{\alpha\beta} = -\mathbf{d}_{\alpha\beta} \cdot \mathbf{E}_o , \end{aligned}$$

где

$$d_{\alpha\beta} = \int \varphi_{\alpha}^*(r) \hat{d} \varphi_{\beta}(r) dr .$$

Напряженность электрического поля (6.6) описывает воздействие излучения на атом.

С учетом (6.6) положим матрицу

$$V_{\alpha\beta}^{(o)} = -d \cdot E_o ,$$

$$d_{12} = \int \varphi_1^*(r) \hat{d} \varphi_2(r) dr = d . \quad (6.7)$$

Тогда

$$V_{12} = V_{21}^* = -d \cdot E_o \cos \omega t = -\hbar \Omega \cos \omega t ,$$

где  $\Omega = d \cdot E_o / \hbar$  ,  $\Omega$  есть частота Раби. Подставим формулу (6.7) в уравнения (6.5) и получим

$$\begin{aligned} i \dot{\varrho}_{11}^{(o)} &= -\Omega (\varrho_{21}^{(o)} - \varrho_{12}^{(o)}) \cos \omega t , \\ i \dot{\varrho}_{12}^{(o)} &= -\omega_o \varrho_{12}^{(o)} + \Omega (\varrho_{11}^{(o)} - \varrho_{22}^{(o)}) \cos \omega t , \\ i \dot{\varrho}_{21}^{(o)} &= \omega_o \varrho_{21}^{(o)} - \Omega (\varrho_{11}^{(o)} - \varrho_{22}^{(o)}) \cos \omega t , \\ i \dot{\varrho}_{22}^{(o)} &= \Omega (\varrho_{21}^{(o)} - \varrho_{12}^{(o)}) \cos \omega t . \end{aligned} \quad (6.8)$$

Это уравнение очень сложное и его трудно решать.

Напомним, что матрица плотности удовлетворяет условию

$$\varrho_{\alpha\alpha}^* = \varrho_{\alpha\alpha} .$$

Это означает, что диагональные элементы матрицы плотности действительны. Сумма первого и последнего уравнений

$$\dot{\varrho}_{11}^{(o)} + \dot{\varrho}_{22}^{(o)} = 0 .$$

Это уравнение имеет решение

$$\varrho_{11}^{(o)} + \varrho_{22}^{(o)} = 1 .$$

Недиагональные элементы матрицы плотности таковы, что  $\varrho_{12}^* = \varrho_{21}$ . Поэтому уравнение для функции  $\dot{\varrho}_{21}^{(o)}$  можно отбросить, так как, зная  $\varrho_{12}$ , мы сразу находим первую функцию.

Если электрическое поле отсутствует, то

$$\dot{\varrho}_{11}^{(o)} = 0 , \quad i \dot{\varrho}_{12}^{(o)} = -\omega_o \varrho_{12}^{(o)} , \quad i \dot{\varrho}_{21}^{(o)} = \omega_o \varrho_{21}^{(o)} , \quad \dot{\varrho}_{22}^{(o)} = 0 .$$

Интегрируя эти уравнения, получим

$$\varrho_{11}^{(o)} = C_{11} , \quad \varrho_{12}^{(o)} = C_{12} e^{i \omega_o t} , \quad \varrho_{21}^{(o)} = C_{12}^* e^{-i \omega_o t} , \quad \varrho_{22}^{(o)} = C_{22} .$$

Условие нормировки (6.2) дает

$$C_{11} + C_{22} = 1 .$$

**7. Диагональный гамильтониан.** Собственное значение энергии атома можно просто найти, если мы знаем гамильтониан  $\tilde{H}_{\kappa\kappa'}$ , который находится в диагональном виде:

$$\tilde{H}_{\kappa\kappa'} = \varepsilon_{\kappa} \delta_{\kappa\kappa'} ,$$

где  $\varepsilon_{\kappa}$  есть искомое собственное значение энергии атома.

Что бы перейти от гамильтониана (6.4)

$$H_{\alpha\beta} = \varepsilon_{\alpha}^{(o)} \delta_{\alpha\beta} + V_{\alpha\beta} ,$$

к диагональному гамильтониану  $\tilde{H}_{\kappa\kappa'}$ , необходимо найти унитарную матрицу  $U_{\alpha\kappa}$ , которая удовлетворяет условию

$$\sum_{\alpha} U_{\alpha\kappa} U_{\alpha\kappa'}^* = \delta_{\kappa\kappa'} . \quad (7.1)$$

Такой переход от  $\alpha$  -представления к  $\kappa$  -представлению осуществляется по формуле

$$\tilde{H}_{\kappa\kappa'} = \sum_{\alpha\beta} U_{\alpha\kappa} H_{\alpha\beta} U_{\beta\kappa'}^* .$$

Найдем унитарную матрицу

$$U_{\alpha\kappa} = \left\| \begin{array}{cc} U_{11} & U_{12} \\ U_{21} & U_{22} \end{array} \right\| .$$

Запишем условие (7.1) в виде

$$\left\| \begin{array}{cc} U_{11} & U_{12} \\ U_{21} & U_{22} \end{array} \right\| \left\| \begin{array}{cc} U_{11}^* & U_{21}^* \\ U_{12}^* & U_{22}^* \end{array} \right\| = \left\| \begin{array}{cc} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{array} \right\| .$$

Решение этого уравнения имеет вид:

$$U_{\alpha\kappa} = \left\| \begin{array}{cc} a & -b^* \\ b & a^* \end{array} \right\| , \quad U_{\alpha\kappa}^* = \left\| \begin{array}{cc} a^* & b^* \\ -b & a \end{array} \right\| ,$$

где

$$a = x + i y , \quad b = z + i u , \quad x^2 + y^2 + z^2 + u^2 = 1 .$$

Эти числа называются параметрами Кэли – Клейна.

Когда электрическое поле отсутствует, гамильтониан  $\hat{H}$  будет равен

$$H_{\alpha\beta} = \varepsilon_{\alpha}^{(o)} \delta_{\alpha\beta} .$$

В этом случае

$$\tilde{H}_{\kappa\kappa'} = \sum_{\alpha\beta} \delta_{\alpha\kappa} \varepsilon_{\alpha}^{(o)} \delta_{\alpha\beta} \delta_{\beta\kappa'}^* = \varepsilon_{\kappa}^{(o)} \delta_{\kappa\kappa'} .$$

Следовательно, унитарная матрица равна

$$U_{\alpha\kappa}^{(o)} = \left\| \begin{array}{cc} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{array} \right\| = \delta_{\alpha\kappa} ,$$

где

$$a = 1 , \quad b = 0 .$$

Матричные элементы гамильтониана  $\hat{H}$  равны

$$H_{11} = \varepsilon_1^{(o)} , \quad H_{12} = -\hbar \Omega \cos \omega t , \quad H_{21} = -\hbar \Omega \cos \omega t , \quad H_{22} = \varepsilon_2^{(o)} .$$

Вычислим диагональный гамильтониан  $\tilde{H}_{\kappa\kappa'}$ :

$$\begin{aligned} \tilde{H}_{\kappa\kappa'} &= \left\| \begin{array}{cc} a & -b^* \\ b & a^* \end{array} \right\| \left\| \begin{array}{cc} \varepsilon_1^{(o)} & -\hbar \Omega \cos \omega t \\ -\hbar \Omega \cos \omega t & \varepsilon_2^{(o)} \end{array} \right\| \left\| \begin{array}{cc} a^* & b^* \\ -b & a \end{array} \right\| = \\ &= \left\| \begin{array}{cc} \varepsilon_1^{(o)} a + \hbar \Omega b^* \cos \omega t & -\hbar \Omega a \cos \omega t - \varepsilon_2^{(o)} b^* \\ \varepsilon_1^{(o)} b - \hbar \Omega a^* \cos \omega t & -\hbar \Omega b \cos \omega t + \varepsilon_2^{(o)} a^* \end{array} \right\| \left\| \begin{array}{cc} a^* & b^* \\ -b & a \end{array} \right\| . \end{aligned}$$

Матричные элементы гамильтониана  $\tilde{H}_{\kappa\kappa'}$  будут:

$$\begin{aligned} \tilde{H}_{11} &= (\varepsilon_1^{(o)} a + \hbar \Omega b^* \cos \omega t) a^* + (\hbar \Omega a \cos \omega t + \varepsilon_2^{(o)} b^*) b = \varepsilon_1 , \\ \tilde{H}_{12} &= (\varepsilon_1^{(o)} a + \hbar \Omega b^* \cos \omega t) b^* - (\hbar \Omega a \cos \omega t + \varepsilon_2^{(o)} b^*) a = 0 , \end{aligned} \quad (7.2)$$

$$\tilde{H}_{21} = (\varepsilon_1^{(o)} b - \hbar \Omega a^* \cos \omega t) a^* + (\hbar \Omega b \cos \omega t - \varepsilon_2^{(o)} a^*) b = 0 , \quad (7.3)$$

$$\tilde{H}_{22} = (\varepsilon_1^{(o)} b - \hbar \Omega a^* \cos \omega t) b^* - (\hbar \Omega b \cos \omega t - \varepsilon_2^{(o)} a^*) a = \varepsilon_2 .$$

Здесь имеем два уравнения (7.2) и (7.3). Эти уравнения тождественны:

$$\omega_0 a b^* + \Omega (a^2 - b^{*2}) \cos \omega t = 0. \quad (7.4)$$

И добавим сюда параметры Кэли – Клейна

$$|a|^2 + |b|^2 = 1, \quad (7.5)$$

получим два уравнения (7.4) и (7.5).

Когда электрическое поле отсутствует, число  $a$  равно 1, а число  $b = 0$ . Пусть, когда электрическое поле присутствует, числа  $y = 0$  и  $u = 0$ . При этом

$$a = x \quad \text{и} \quad b = z. \quad (7.6)$$

Тогда уравнения (7.4) и (7.5) принимают вид

$$\begin{aligned} \omega_0 x z + \Omega (x^2 - z^2) \cos \omega t &= 0, \\ x^2 + z^2 &= 1. \end{aligned}$$

Введем новые переменные:

$$x = \cos \vartheta, \quad z = \sin \vartheta. \quad (7.7)$$

Тогда получим уравнение (7.6) с одним неизвестным  $\vartheta$ :

$$\omega_0 \cos \vartheta \sin \vartheta + \Omega (\cos^2 \vartheta - \sin^2 \vartheta) \cos \omega t = 0.$$

Решим это уравнение:

$$\epsilon \operatorname{tg}^2 \vartheta - 2 \operatorname{tg} \vartheta - \epsilon = 0,$$

где

$$\epsilon(t) = 2 \Omega \cos \omega t / \omega_0. \quad (7.8)$$

Решение этого уравнения

$$\operatorname{tg} \vartheta = (1 - \sqrt{1 + \epsilon^2}) / \epsilon.$$

Параметр  $\epsilon$  мал, поэтому разложим функцию в ряд:

$$\sqrt{1 + \epsilon^2} = 1 + \epsilon^2/2 + \dots$$

При этом

$$\operatorname{tg} \vartheta = -\epsilon/2 + \dots = -\Omega \cos \omega t / \omega_0 + \dots \quad (7.9)$$

Формулы (7.7) соответствуют унитарной матрице

$$U_{\alpha\kappa} = \begin{vmatrix} \cos \vartheta & -\sin \vartheta \\ \sin \vartheta & \cos \vartheta \end{vmatrix}. \quad (7.10)$$

Теперь с учетом формул (7.6) запишем собственные значения энергии атома:

$$\begin{aligned} \epsilon_1 &= \epsilon_1^{(0)} x^2 + \epsilon_2^{(0)} z^2 + \hbar \Omega x z \cos \omega t, \\ \epsilon_2 &= \epsilon_2^{(0)} x^2 + \epsilon_1^{(0)} z^2 - \hbar \Omega x z \cos \omega t. \end{aligned}$$

Выразим здесь  $x$  и  $z$  через угол  $\vartheta$  по формулам (7.7):

$$\begin{aligned} \epsilon_1 &= \epsilon_1^{(0)} \cos^2 \vartheta + \epsilon_2^{(0)} \sin^2 \vartheta + \hbar \Omega \cos \vartheta \sin \vartheta \cos \omega t, \\ \epsilon_2 &= \epsilon_2^{(0)} \cos^2 \vartheta + \epsilon_1^{(0)} \sin^2 \vartheta - \hbar \Omega \cos \vartheta \sin \vartheta \cos \omega t. \end{aligned} \quad (7.11)$$

Таким образом, получили диагональный гамильтониан

$$\tilde{H}_{\kappa\kappa'} = \epsilon_{\kappa}(t) \delta_{\kappa\kappa'}.$$

**8. Матрица плотности  $\kappa$ -представлении.** Нулевая матрица плотности будет соответствовать уравнению

$$i \hbar \dot{\hat{\rho}}^{(0)} = [ \hat{H} \hat{\rho}^{(0)} ].$$

В  $\kappa$ -представлении это уравнение будет иметь вид

$$i \hbar \dot{\tilde{\rho}}_{\kappa\kappa'} = \sum_{\kappa''} ( \tilde{H}_{\kappa\kappa''} \tilde{\rho}_{\kappa''\kappa'} - \tilde{\rho}_{\kappa\kappa''} \tilde{H}_{\kappa''\kappa'} ),$$

Подставив сюда гамильтониана  $\tilde{H}_{\kappa\kappa'}$  в  $\kappa$ -представлении, получим

$$i \hbar \dot{\tilde{Q}}_{\kappa\kappa'} = [ \varepsilon_{\kappa}(t) - \varepsilon_{\kappa'}(t) ] \tilde{Q}_{\kappa\kappa'} .$$

Или подробнее

$$\dot{\tilde{Q}}_{11} = 0 , \quad i \hbar \dot{\tilde{Q}}_{12} = - [ \varepsilon_2(t) - \varepsilon_1(t) ] \tilde{Q}_{12} , \quad i \hbar \dot{\tilde{Q}}_{21} = [ \varepsilon_2(t) - \varepsilon_1(t) ] \tilde{Q}_{21} , \quad \dot{\tilde{Q}}_{22} = 0 . \quad (8.1)$$

Второе уравнение можно записать так

$$d\tilde{Q}_{12}/\tilde{Q}_{12} = i/\hbar [ \varepsilon_2(t) - \varepsilon_1(t) ] dt .$$

Интегрируя, получим

$$\ln \tilde{Q}_{12} = i/\hbar \int [ \varepsilon_2(t) - \varepsilon_1(t) ] dt . \quad (8.2)$$

Используя формулы (7.11), найдем разность собственных значений энергии.

Получим

$$\varepsilon_2(t) - \varepsilon_1(t) = \hbar ( \omega_o \cos 2 \vartheta - \Omega \sin 2 \vartheta \cos \omega t ) . \quad (8.3)$$

Выразим  $\cos 2 \vartheta$  и  $\sin 2 \vartheta$  через  $\operatorname{tg} \vartheta$ :

$$\cos 2 \vartheta = ( 1 - \operatorname{tg}^2 \vartheta ) / ( 1 + \operatorname{tg}^2 \vartheta ) , \quad \sin 2 \vartheta = 2 \operatorname{tg} \vartheta / ( 1 + \operatorname{tg}^2 \vartheta ) .$$

Подставив сюда формулу (7.9), будем иметь

$$\cos 2 \vartheta = [ 1 - (\epsilon/2)^2 ] / [ 1 + (\epsilon/2)^2 ] , \quad \sin 2 \vartheta = - \epsilon / [ 1 + (\epsilon/2)^2 ] .$$

Разложим эти функции по степеням  $\epsilon$ :

$$\cos 2 \vartheta = 1 - \epsilon^2/2 + \dots , \quad \sin 2 \vartheta = - \epsilon + \dots \quad (8.4)$$

Подстановка этих формул в (8.3) дает

$$[ \varepsilon_2(t) - \varepsilon_1(t) ] / (\hbar \omega_o) = 1 + 2 ( \Omega \cos \omega t / \omega_o )^2 .$$

Используя эту функцию в интеграле (8.2), будем иметь

$$\ln \tilde{Q}_{12} = i \int [ \omega_o + 2 ( \Omega \cos \omega t )^2 / \omega_o ] dt .$$

Окончательно получим

$$\tilde{Q}_{12} = C_{12} e^{i\psi(t)} ,$$

где

$$\psi(t) = ( \omega_o + \Omega^2 / \omega_o ) t + \Omega^2 / ( 2 \omega_o \omega ) \sin 2 \omega t .$$

Другие решения системы (8.1) будут иметь вид

$$\tilde{Q}_{11} = C_{11} , \quad \tilde{Q}_{21} = C_{12}^* e^{-i\psi(t)} , \quad \tilde{Q}_{22} = C_{22} . \quad (8.5)$$

Собственные значения энергии  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$  нами найдены абсолютно точно и даются формулами (7.11). Чтобы выразить их через время, запишем  $\cos^2 \vartheta$  и  $\sin^2 \vartheta$  при помощи  $\operatorname{tg}^2 \vartheta$ :

$$\cos^2 \vartheta = 1 / ( 1 + \operatorname{tg}^2 \vartheta ) \sim 1 - \operatorname{tg}^2 \vartheta \sim 1 - \epsilon^2 / 4 , \quad \sin^2 \vartheta = \operatorname{tg}^2 \vartheta / ( 1 + \operatorname{tg}^2 \vartheta ) \sim \epsilon^2 / 4 . \quad (8.6)$$

Из формулы (8.4) видно, что  $\sin \vartheta$  есть отрицательная величина:

$$\cos \vartheta \sin \vartheta = - \epsilon / 2 . \quad (8.13)$$

Поставим формулы (8.6) и (8.7) в формулы (7.11). Учитывая формулы (6.5) и (7.8), получим

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_1^{(o)} - \hbar \omega_o ( \Omega \cos \omega t / \omega_o )^2 , \quad (8.8)$$

$$\varepsilon_2 = \varepsilon_2^{(o)} + \hbar \omega_o ( \Omega \cos \omega t / \omega_o )^2 , \quad (8.9)$$

Разность собственных значений (8.8) и (8.9) будет пропорциональна частоте  $\tilde{\omega}$ :

$$\varepsilon_2 - \varepsilon_1 = \hbar \tilde{\omega} ,$$

которая будет равна

$$\tilde{\omega}(t) = \omega_o + 2 ( \Omega \cos \omega t )^2 / \omega_o .$$

Найдем среднюю энергию атома, когда электрическое поле действует на него:

$$E = \sum_{\kappa\kappa'} \tilde{H}_{\kappa\kappa'} \tilde{Q}_{\kappa'\kappa} = \sum_{\kappa\kappa'} \varepsilon_{\kappa} \delta_{\kappa\kappa'} \tilde{Q}_{\kappa'\kappa} = \sum_{\kappa} \varepsilon_{\kappa} \tilde{Q}_{\kappa\kappa} = \sum_{\kappa} \varepsilon_{\kappa} \tilde{W}_{\kappa} = g_1 \varepsilon_1 \tilde{W}_1 + g_2 \varepsilon_2 \tilde{W}_2 .$$

Подставим формулы (8.8) и (8.9) в это выражение. Будем иметь

$$E = g_1 \varepsilon_1^{(o)} \tilde{w}_1 + g_2 \varepsilon_2^{(o)} \tilde{w}_2 + \hbar \omega_o (\Omega \cos \omega t / \omega_o)^2 (g_2 \tilde{w}_2 - g_1 \tilde{w}_1).$$

Видим, что вероятности (8.5) остаются постоянными, так как в них не учитываются операции накачки и затухания. Эти явления присутствуют во втором слагаемом  $i \hbar \tilde{D}(\hat{p})$  уравнения для матрицы плотности (4.1) и (5.1), которое демонстрирует диссипативные эффекты.

**9. Переход матрицы плотности от  $k$ -представления в начальное  $\alpha$ -представление.** Переход матрицы плотности от  $k$ -представления в  $\alpha$ -представление осуществляется при помощи унитарного преобразования:

$$\rho_{\alpha\beta}^{(o)} = \sum_{\kappa\kappa'} U_{\alpha\kappa} \tilde{\rho}_{\kappa\kappa'} U_{\beta\kappa'}^* . \quad (9.1)$$

где унитарная матрица  $U_{\alpha\kappa}$  нами уже найдена. Она имеет вид (7.10):

$$U_{\alpha\kappa} = \begin{vmatrix} \cos \vartheta & -\sin \vartheta \\ \sin \vartheta & \cos \vartheta \end{vmatrix}$$

Матрица плотности  $\tilde{\rho}_{\kappa\kappa'}$  такова

$$\tilde{\rho}_{\kappa\kappa'} = \begin{vmatrix} \tilde{\rho}_{11} & \tilde{\rho}_{12} \\ \tilde{\rho}_{21} & \tilde{\rho}_{22} \end{vmatrix} .$$

Вычислим матрицу плотности (9.1):

$$\rho_{\alpha\beta}^{(o)} = \begin{vmatrix} \cos \vartheta & -\sin \vartheta \\ \sin \vartheta & \cos \vartheta \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \tilde{\rho}_{11} & \tilde{\rho}_{12} \\ \tilde{\rho}_{21} & \tilde{\rho}_{22} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \cos \vartheta & \sin \vartheta \\ -\sin \vartheta & \cos \vartheta \end{vmatrix} .$$

Вычислим это произведение:

$$\rho_{\alpha\beta}^{(o)} = \begin{vmatrix} \cos \vartheta & -\sin \vartheta \\ \sin \vartheta & \cos \vartheta \end{vmatrix} \begin{vmatrix} a_{11} & a_{11} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix} ,$$

где

$$\begin{aligned} a_{11} &= \tilde{\rho}_{11} \cos \vartheta - \tilde{\rho}_{12} \sin \vartheta , \\ a_{12} &= \tilde{\rho}_{11} \sin \vartheta + \tilde{\rho}_{12} \cos \vartheta , \\ a_{21} &= \tilde{\rho}_{21} \cos \vartheta - \tilde{\rho}_{22} \sin \vartheta , \\ a_{22} &= \tilde{\rho}_{21} \sin \vartheta + \tilde{\rho}_{22} \cos \vartheta . \end{aligned}$$

Окончательно будем иметь

$$\begin{aligned} \rho_{11}^{(o)} &= a_{11} \cos \vartheta - a_{21} \sin \vartheta = \tilde{\rho}_{11} \cos^2 \vartheta + \tilde{\rho}_{22} \sin^2 \vartheta - (\tilde{\rho}_{12} + \tilde{\rho}_{21}) \cos \vartheta \sin \vartheta , \\ \rho_{12}^{(o)} &= a_{12} \cos \vartheta - a_{22} \sin \vartheta = (\tilde{\rho}_{11} - \tilde{\rho}_{22}) \cos \vartheta \sin \vartheta + \tilde{\rho}_{12} \cos^2 \vartheta - \tilde{\rho}_{21} \sin^2 \vartheta , \\ \rho_{21}^{(o)} &= a_{11} \sin \vartheta + a_{21} \cos \vartheta = (\tilde{\rho}_{11} - \tilde{\rho}_{22}) \cos \vartheta \sin \vartheta - \tilde{\rho}_{12} \sin^2 \vartheta + \tilde{\rho}_{21} \cos^2 \vartheta , \\ \rho_{22}^{(o)} &= a_{12} \sin \vartheta + a_{22} \cos \vartheta = \tilde{\rho}_{11} \sin^2 \vartheta + \tilde{\rho}_{22} \cos^2 \vartheta + (\tilde{\rho}_{12} + \tilde{\rho}_{21}) \cos \vartheta \sin \vartheta . \end{aligned} \quad (9.2)$$

Сумма  $\tilde{\rho}_{12} + \tilde{\rho}_{21}$  равна удвоенной действительной части величины  $\tilde{\rho}_{12}$ :

$$\tilde{\rho}_{12} + \tilde{\rho}_{21} = \tilde{\rho}_{12} + \tilde{\rho}_{12}^* = 2 \operatorname{Re} \tilde{\rho}_{12} . \quad (9.3)$$

Подставим в формулы (9.2) соотношение (9.3) и приближенные соотношения (8.7) и (8.8). Учитывая формулу (7.8) для параметра  $\epsilon$ , будем иметь

$$\begin{aligned} \rho_{11}^{(o)} &= \tilde{\rho}_{11} + (\tilde{\rho}_{22} - \tilde{\rho}_{11}) \xi^2(t) + 2 \operatorname{Re} \tilde{\rho}_{12} \xi(t) , \\ \rho_{12}^{(o)} &= \tilde{\rho}_{12} + (\tilde{\rho}_{22} - \tilde{\rho}_{11}) \xi(t) - 2 \operatorname{Re} \tilde{\rho}_{12} \xi^2(t) , \\ \rho_{21}^{(o)} &= \tilde{\rho}_{21} + (\tilde{\rho}_{22} - \tilde{\rho}_{11}) \xi(t) - 2 \operatorname{Re} \tilde{\rho}_{12} \xi^2(t) , \\ \rho_{22}^{(o)} &= \tilde{\rho}_{22} - (\tilde{\rho}_{22} - \tilde{\rho}_{11}) \xi^2(t) - 2 \operatorname{Re} \tilde{\rho}_{12} \xi(t) , \end{aligned} \quad (9.4)$$

где

$$\xi(t) = \epsilon/2 = \Omega \cos \omega t / \omega_o .$$

Матрица (9.4) никогда не может быть диагональной, если внешнее электрическое поле действует на атом [ $\xi(t) \neq 0$ ].

**10. Диссипативная матрица.** Теперь необходимо установить вид матрицы  $\gamma_{nm,m'n'}$ . Самый простой способ это воспользоваться формулой (4.7). Пусть в этой формуле присутствует оператор  $\hat{a}_j$  и эта матрица выглядит так

$$\gamma_{nm,m'n'} = \sum_j C_j a_{nm,j} a_{m'n',j}^+,$$

где  $a_{nm,j}$  – матричные элементы оператора  $\hat{a}_j$ ,  $C_j$  – постоянные. При помощи этого оператора можно записать диссипативный оператор, воспользовавшись уравнением Линдблада (4.6):

$$\hat{D} = 1/2 \sum_j C_j ( 2 \hat{a}_j \hat{\rho} a_j^+ - a_j^+ \hat{a}_j \hat{\rho} - \hat{\rho} a_j^+ \hat{a}_j ),$$

а диссипативная матрица будет выглядеть следующим образом

$$D_{nn'} = \sum_{mm'} \gamma_{nm,m'n'} \varrho_{mm'} - 1/2 \sum_m ( \gamma_{nm} \varrho_{mn'} + \varrho_{nm} \gamma_{mn'} ), \quad (10.1)$$

Теперь нам нужно придать физический смысл операторам  $\hat{a}_j$ .

Пусть в двухуровневой схеме оператор  $\hat{a}_1$  равен

$$\hat{a}_1 = \left\| \begin{array}{cc} 0 & a_{12} \\ a_{21} & 0 \end{array} \right\|.$$

Подставим этот оператор в формулу (10.1) и запишем диссипативную матрицу в числах:

$$\begin{aligned} D_{11}^{(1)} &= 1/2 C_1 \sum_{mm'} ( 2 a_{1m} \varrho_{mm'} a_{m'1}^+ - a_{1m}^+ a_{mm'} \varrho_{m'1} - \varrho_{1m} a_{mm'}^+ a_{m'1} ) = \\ &= 1/2 C_1 ( 2 a_{12} \varrho_{22} a_{21}^+ - a_{12}^+ a_{21} \varrho_{11} - \varrho_{11} a_{12}^+ a_{21} ) = C_1 ( a_{12}^2 \varrho_{22} - a_{21}^2 \varrho_{11} ), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} D_{12}^{(1)} &= 1/2 C_1 \sum_{mm'} ( 2 a_{1m} \varrho_{mm'} a_{m'2}^+ - a_{1m}^+ a_{mm'} \varrho_{m'2} - \varrho_{1m} a_{mm'}^+ a_{m'2} ) = \\ &= 1/2 C_1 ( 2 a_{12} \varrho_{21} a_{12}^+ - a_{12}^+ a_{21} \varrho_{12} - \varrho_{12} a_{21}^+ a_{12} ) = \\ &= 1/2 C_1 [ 2 a_{12} a_{21} \varrho_{21} - ( a_{12}^2 + a_{21}^2 ) \varrho_{12} ], \end{aligned}$$

где

$$a_{12}^2 = p_{12}, \quad a_{21}^2 = p_{21}.$$

Согласно формулам (4.4) и (4.5)

$$p_{12} = p_{12}^{(o)} e^{-\beta(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)/2}, \quad p_{21} = p_{21}^{(o)} e^{-\beta(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)/2}, \quad (10.2)$$

$$p_{12}^{(o)} = p_{21}^{(o)} = p. \quad (10.3)$$

Пусть матрица  $\hat{a}_2$  имеет вид

$$\hat{a}_2 = \left\| \begin{array}{cc} 0 & a_1 \\ a_2 & 0 \end{array} \right\|.$$

Диссипативная матрица теперь будет такой

$$D_{11}^{(2)} = C_2 ( a_1^2 \varrho_{22} - a_2^2 \varrho_{11} ). \quad (10.4)$$

$$D_{12}^{(2)} = 1/2 C_2 [ 2 a_1 a_2 \varrho_{21} - ( a_1^2 + a_2^2 ) \varrho_{12} ]. \quad (10.5)$$

Обозначим

$$a_1^2 = \gamma_1, \quad a_2^2 = \gamma_2.$$

Если матрица  $\hat{a}_3$  такова, что

$$\hat{a}_3 = \left\| \begin{array}{cc} 0 & a \\ a & 0 \end{array} \right\|.$$

Третья диссипативная матрица по формулам (10.5) и (10.6) будет

$$D_{11}^{(3)} = C_3 a^2 ( \varrho_{22} - \varrho_{11} ).$$

$$D_{12}^{(3)} = C_3 a^2 ( \varrho_{21} - \varrho_{12} ).$$

Если матрица  $\hat{a}_4$  диагональна, т.е. имеет вид

$$a_{nm} = b_n \delta_{nm},$$

то диссипативная матрица будет

$$D_{nn'}^{(4)} = 1/2 C_4 ( 2 b_n b_{n'} - b_n^2 - b_{n'}^2 ) \varrho_{nn'} .$$

В частности

$$\begin{aligned} D_{nn}^{(4)} &= 0 , \\ D_{12}^{(4)} &= 1/2 C_4 ( 2 b_1 b_2 - b_1^2 - b_2^2 ) \varrho_{12} , \\ D_{21}^{(4)} &= 1/2 C_4 ( 2 b_2 b_1 - b_2^2 - b_1^2 ) \varrho_{21} . \end{aligned}$$

Можно положить

$$D_{12}^{(4)} = -\Gamma \varrho_{12} , \quad D_{21}^{(4)} = -\Gamma \varrho_{21} ,$$

где

$$\Gamma = 1/2 C_4 ( b_1^2 + b_2^2 - 2 b_1 b_2 ) .$$

Собираем все четыре варианта диссипативных матриц вместе. Положив  $C_1 = 1$ ,  $C_2 = -2$  и  $C_3 = 1$ , получим

$$\begin{aligned} D_{11} &= ( p_{12} + \gamma_1 + a^2 ) \varrho_{22} - ( p_{21} + \gamma_2 + a^2 ) \varrho_{11} , \\ D_{12} &= 1/2 [ 2 \sqrt{p_{12} p_{21}} \varrho_{21} - ( p_{12} + p_{21} ) \varrho_{12} ] + \\ &+ ( \gamma_1 + \gamma_2 ) \varrho_{12} - 2 \sqrt{\gamma_1 \gamma_2} \varrho_{21} + a^2 ( \varrho_{21} - \varrho_{12} ) - \Gamma \varrho_{12} . \end{aligned}$$

**11. Уравнение для матрицы плотности в -представлении.** Запишем уравнение для матрицы плотности в -представлении с диагональным гамильтонианом

$$\tilde{H}_{kk'} = \varepsilon_k(t) \delta_{kk'} ,$$

Собственные значения энергии  $\varepsilon_k(t)$  определяются формулами (8.8) и (8.9). Искомое уравнение выглядит так:

$$i \hbar \dot{\varrho}_{kk'} = \sum_{k''} ( \tilde{H}_{kk''} \varrho_{k''k'} - \varrho_{kk''} \tilde{H}_{k''k'} ) + i \hbar D_{kk'} .$$

Подставив сюда формулы (8.8) и (8.9), получим

$$i \hbar \dot{\varrho}_{kk'} = [ \varepsilon_k(t) - \varepsilon_{k'}(t) ] \varrho_{kk'} + i \hbar D_{kk'} .$$

Запишем уравнения для матриц плотности  $\varrho_{11}$  и  $\varrho_{12}$ :

$$\dot{\varrho}_{11} = ( p_{12} + \gamma_1 + a^2 ) \varrho_{22} - ( p_{21} + \gamma_2 + a^2 ) \varrho_{11} , \quad (11.1)$$

$$\begin{aligned} \dot{\varrho}_{12} &= i \tilde{\omega} \varrho_{12} + 1/2 [ 2 \sqrt{p_{12} p_{21}} \varrho_{21} - ( p_{12} + p_{21} ) \varrho_{12} ] + \\ &+ ( \gamma_1 + \gamma_2 ) \varrho_{12} - 2 \sqrt{\gamma_1 \gamma_2} \varrho_{21} + a^2 ( \varrho_{21} - \varrho_{12} ) - \Gamma \varrho_{12} . \end{aligned} \quad (11.2)$$

Эти уравнения следует дополнить следующими уравнениями

$$\begin{aligned} \varrho_{21} &= \varrho_{12}^* , \\ \dot{\varrho}_{11} + \dot{\varrho}_{22} &= 0 . \end{aligned}$$

Теперь нужно оставить в уравнениях (11.1) и (11.2) матрицы плотности, те которые стоят в этих уравнениях, или подставить сюда матрицы плотности в -представлении (9.4).

**12. Кинетика лазера.** Запишем теперь уравнение (2.4) при помощи вероятностей  $w_1$  и  $w_2$ . Числа атомов  $N_1$  и  $N_2$  связаны с этими вероятностями соотношениями

$$N_1 = N g_1 w_1 , \quad N_2 = N g_2 w_2 .$$

Уравнение (2.4) будет выглядеть так:

$$g_1 \dot{w}_1 = - ( Q + B W ) g_1 w_1 + ( A + B W ) g_2 w_2 .$$

Подставим в это уравнение вместо вероятностей матрицу плотности

$$w_k \leftrightarrow \varrho_{kk} ,$$

будем иметь

$$\dot{\varrho}_{11} = - ( Q + B W ) \varrho_{11} + ( A + B W ) \varrho_{22} . \quad (12.1)$$

Теперь рассмотрим уравнение (11.1), полученное нами из уравнения для матрицы плотности. Уравнения (11.1) и (12.1) похожи. Прежде всего, нужно положить

$$\gamma_2 = Q , \quad (12.2)$$

а величины  $\gamma_1$  и  $a^2$  следует считать

$$\gamma_1 = A , \quad a^2 = B W . \quad (12.3)$$

Подставим эти величины в уравнение (11.1). Окончательно, будем иметь

$$\dot{\rho}_{11} = p_{12} \rho_{22} - p_{21} \rho_{11} + (A + B W) \rho_{22} - (Q + B W) \rho_{11}, \quad (12.4)$$

Доказано, что феноменологическое уравнение (2.4) совпадает с уравнением, полученным квантомеханическим способом. Правда оно дополняется еще двумя слагаемыми.

Запишем уравнение (12.4) подробнее

$$\dot{\rho}_{11} = p ( e^{\beta \hbar \tilde{\omega}/2} \rho_{22} - e^{-\beta \hbar \tilde{\omega}/2} \rho_{11} ) + [ A + B W(t, \tilde{\omega}) ] \rho_{22} - [ Q + B W(t, \tilde{\omega}) ] \rho_{11}. \quad (12.5)$$

Дополним это уравнение условием нормировки

$$\rho_{11} + \rho_{22} = 1.$$

### 13. Кинетика излучения. Спектральная плотность фотонов

$$U = U(t, \tilde{\omega}),$$

будет подчиняться уравнению

$$\mu dU/dt = (A + B W) N_2 - B W N_1.$$

Постоянная  $\mu$  появилась здесь только для того, чтобы сравнить размерности левой и правой частей этого уравнения. Спектральная плотность энергии излучения связана с плотностью фотонов соотношением

$$W = \hbar \tilde{\omega} U.$$

Получим уравнение для плотности энергии  $W$  и матрицы плотности  $\rho_{\kappa\kappa}$ :

$$\mu/(N \hbar \tilde{\omega}) dW/dt = (A + B W) \rho_{22} - B W \rho_{11}. \quad (13.1)$$

Напомним, что  $A = \hbar \tilde{\omega}^3 / (\pi^2 c^3) B$ . Плотность энергии излучения запишем, так

$$W(t, \tilde{\omega}) = \hbar \tilde{\omega}^3 / (\pi^2 c^3) ( e^{\beta \hbar \tilde{\omega}} - 1 ) + \Delta(t, \tilde{\omega}),$$

где  $\Delta(t, \tilde{\omega})$  есть энергия излучения, которая возникает вследствие работы лазера.

**14. Уравнение для недиагональной матрицы плотности.** Сначала подставим в уравнение (11.2) формулы (10.2), (10.3), (12.2) и (12.3).

$$\dot{\rho}_{12} = i \tilde{\omega} \rho_{12} - \Gamma \rho_{12} + p \rho_{21} - p/2 ( e^{\beta \hbar \tilde{\omega}/2} + e^{-\beta \hbar \tilde{\omega}/2} ) \rho_{12} + (A + Q - B W) \rho_{12} + (B W - 2 \sqrt{A Q}) \rho_{21}. \quad (14.1)$$

При решении этого уравнения следует использовать условие  $\rho_{21} = \rho_{12}^*$ . Следует помнить, что во всех трех уравнениях (12.5), (13.1) и (14.1) величина  $\tilde{\omega}$  зависит от времени. Решению этой системы уравнений будет посвящена следующая работа.

**Заключение** В этой работе показано, что метод матриц плотности применим к теории лазеров. Как видно из точной формулы (6.8), даже нулевое приближение матрицы плотности является смешанным, т.е. не равно произведению волновых функций. Другие точные уравнения (12.5), (13.1) и (14.1) представляют собой уравнения, которые необходимо решить. Для этого необходимо воспользоваться компьютером. Описанная в этой работе теория лазеров, основанная на методе матриц плотности, лежит на полученном в [17] уравнении (4.1).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Басов Н.Г. Молекулярный генератор и усилитель / Н.Г. Басов, А.М. Прохоров // УФН. – 1955. – Т. 57. – С. 485-501; УФН. – 1967. – Т. 93. – С. 572–584.
2. Gordon J.P. The Maser New Type of Microwave Amplifier, Frequency Standard, and Spectrometer / J.P. Gordon, H.J. Zeiger, C.H. Townes // Phys. Rev. – 1955. – Vol. 99. – P. 1264-1274.
3. Аллен Л. Оптический резонанс и двухуровневые атомы / Л. Аллен, Дж. Эберли. – М.: Мир, 1978. – 221 с.
4. Миногин В.Г. Физика лазеров / В.Г. Миногин. – М.: МФТИ, 2010. – 336 с.
5. Вергелес С.С. Физика лазеров / С.С. Вергелес. – М.: МФТИ, 2017. – 58 с.

6. John von Neumann. Mathematical Basis of Quantum Mechanics / John von Neumann. – М.: Nauka, 1964. – 445 p.
7. Blum K. Density Matrix Theory and Application / K. Blum. – New York, London: Plenum, 1981. – 248 p.
8. Бондарев Б.В. Метод матриц плотности в квантовой теории кооперативных явлений / Б.В. Бондарев. – М.: Спутник+, 2013. – 621 с.
9. Shen Y.R. Quantum statistics of nonlinear optics / Y.R. Shen // Phys. Rev. – 1967. – Vol. 155. – P. 921-931.
10. Grover M. Exciton phonon interactions in molecular crystals / M. Grover, R. Silbey // Chem. Phys. – 1970. – Vol. 52. – P. 2099-2114; 1971. – Vol. 54. – P. 4843-4857.
11. Kossakowski A. On quantum statistical mechanics of non-Hamiltonian systems / A. Kossakowski // Rep. Math. Phys. – 1972. – Vol. 3. – P. 247-274.
12. Lindblad G. On the generators of quantum dynamical semigroups / G. Lindblad // Commun. Math. Phys. – 1976. – Vol. 48. – P. 119-130.
13. Bondarev B.V. Quantum Markovian master equation for a system of identical particles interacting with a heat reservoir / B.V. Bondarev // Physica A. – 1991. – Vol. 176. – P. 366-386.
14. Bondarev B.V. Quantum lattice gas. Method of density matrix / B.V. Bondarev // Physica A. – 1992. – Vol. 184. – P. 205-230.
15. Bondarev B.V. Quantum Markovian master equation theory of particle migration in a stochastic medium / Physica A. – 1992. – Vol. 183. – p. 159-174.
16. Bondarev B.V. The long-range ordering in a quantum lattice gas / B.V. Bondarev // Physica A. – 1994. – Vol. 209. – P. 477-485.
17. Бондарев Б.В. Вывод квантового кинетического уравнения из уравнения Лиувилля – фон Неймана / Б.В. Бондарев // Теор. и мат. физ. – 1994. – Т. 100. – С. 33-43.
18. Bondarev B.V. Lindblad Equation for Harmonic Oscillator. Uncertainty Relation Depending on Temperature / B.V. Bondarev // Applied Mathematics. – 2017. – Vol. 8. – P. 1529-1538.

*Поступила в редакцию 02.11.2017 г.*

#### DENSITY MATRIX METHOD IN TWO LEVEL LASER THEORY

**B.V. Bondarev**

In his earlier work the author obtained the quantum kinetic equation for the density matrix. The equation contains two summands in the right part. The first one is the same as in Liouville – von Neumann equation. The second one describes the dissipative members. This quantum equation can be written in any representation. We show that in perturbation theory this equation has the order associated with the order parameter. The order parameter expansion leads to two equations, which determine the zero and the first approximation of the density matrix. Because of the presence of time-dependent perturbations in the Hamiltonian, even the zero representation of the density matrix suggests that the states of quantum systems are mixed, i.e., the density matrix will not be equal to the product of the wave functions.

In this work we use the method of density matrix in the theory of lasers with two energy levels. Written for the atom, the equation of the density matrix of zero approximation is very simple and widely known. In the second approximation the quantum kinetic equation for the density matrix becomes the classical kinetic equation, if the density matrix has a diagonal form. The resulting Hamiltonian also has a diagonal form. In quantum mechanics this form can be obtained using a unitary matrix. The elements of the diagonal Hamiltonian in this representation are the eigenvalues of the atom energy. We found the density matrix in this representation. We obtained the dissipative matrices, which characterize the operations of the pumping and damping. In the representation where the Hamiltonian is diagonal, we wrote the equations that describe the work of the laser.

**Keywords:** Density Matrix; Equation for the density matrix; Two level energy atom; Unitary matrix; Own level of energy; Kinetic equation.

**Бондарев Борис Владимирович**

Кандидат физико-математических наук, доцент,  
Московский авиационный институт, кафедра  
физики.

E-mail: bondarev.b@mail.ru

**Bondarev Boris Vladimirovich**

Candidate of Physical and Mathematical Sciences,  
Moscow Aviation Institute

УДК 539.2+535

## ЭЛЕМЕНТЫ ПОЛЯРИТОНИКИ НЕИДЕАЛЬНЫХ СТРУКТУР

© 2017. В.В. Румянцев, С.А. Федоров, А.Г. Петренко

Исследован спектр электромагнитных возбуждений в неидеальных топологически упорядоченной 1D решетки микропор (как содержащей квантовые точки, так и без них). Показано, что в результате однородных упругих деформаций системы микропор можно добиться необходимого изменения энергетической структуры спектра элементарных возбуждений и оптических свойств исследуемой системы.

**Ключевые слова:** 1D решетка микропор-резонаторов, электромагнитные возбуждения, квантовые точки, поляритоника, однородная деформация.

**Введение.** Создание и использование новых материалов в качестве источников когерентного излучения занимают сегодня огромную область экспериментальных и теоретических исследований на стыке различных научных направлений: лазерной физики, физики конденсированного состояния, нанотехнологии, химии, а также информационных наук. Актуальны при этом работы, связанные с модификацией их физических свойств в результате внешних воздействий (например, упругой деформации), с возможностью контролировать распространение электромагнитных возбуждений в полученных композитных структурах. В связи с созданием оптоэлектронных устройств возрос интерес к изучению оптических мод в системе микрорезонаторов [1, 2]. При этом, оптоэлектронные устройства сегодня, как правило, существуют двух типов – одни функционируют на основе возмущений электронной подсистемы используемых материалов, а другие опираются на оптические характеристики соответствующих структур. Однако, в последнее время при создании вышеупомянутых устройств приходится решать ряд проблем, связанных с формированием поляритонных структур [3, 4] – особого класса фотонных кристаллов [5], в которых реализуется сильная связь квантовых возмущений среды (экситонов) и электромагнитного поля. В связи с необходимостью изучения поляритонных структур рождается новая область науки – поляритоника, как самостоятельный раздел фотоники. Одним из объектов изучения поляритоники, в частности, может быть такая поляритонная структура, как пространственно периодическая атомарная система, образованная слабо взаимодействующими ансамблями двухуровневых атомов и оптического поля в туннельно связанном массиве микропор-резонаторов [2]. Особенностью такой структуры является возможность локализации поляритонов, что аналогично локализации света в фотонных кристаллах в нелинейной оптике (см, например, [6, 7]) или локализации экситонов в квазипериодических структурах в физике твердого тела [8, 9]. В [6] рассматриваются резонаторы на основе дефектов в фотонных кристаллах, а в [10] продемонстрировано достижение сильной связи между квантовой точкой и таким микрорезонатором. В [3, 4] теоретически исследовалось формирование в цепочке микрорезонаторов квантовых солитонов, связанных с поляритонами нижней дисперсионной ветви (НДВ). Авторы [3, 4] полагают, что последние могут быть привлекательными для целей квантовой обработки информации.

Исходя из представлений [3] об идеальных поляритонных структурах и развитых авторами ранее [11] экситоноподобных электромагнитных возбуждениях, в работе [12] нами рассмотрен неидеальный поляритонный кристалл, как система связанных

микропор (микрорезонаторов). Представляет интерес исследовать массив подобных микрорезонаторов, содержащих одноуровневые атомные кластеры (квантовые точки). Ниже изучены особенности дисперсии электромагнитных возбуждений в неидеальной 1D решетке связанных резонаторов, вызванные как вариацией резонаторов по расстояниям между ближайшими соседями, так и вариацией квантовых точек по составу. А также рассмотрено влияние однородных упругих деформаций системы микропор на изменение энергетической структуры спектра элементарных возбуждений и оптических свойств исследуемой системы. Подчеркнем, что используемая поляритонная модель [3, 4] атомно-оптического взаимодействия справедлива лишь в случае ультрахолодных атомов с “замороженными” в микрорезонаторе пространственными степенями свободы. Данное приближение оказывается справедливым, когда число атомов в отдельных ячейках относительно невелико ( $N \leq 10^4$ ) [13]. Параметр  $g$  сильной связи атомно-оптического взаимодействия удовлетворяет условию

$$g \gg 2\pi / \tau_{coh}, \quad (1)$$

т. е.  $g$  в каждой ячейке решетки существенно больше обратного времени когерентности  $\tau_{coh}$  атомно-оптической системы [14]. Физически,  $\tau_{coh}$  есть время, необходимое для достижения термодинамического равновесия атомной системы, взаимодействующей с электромагнитным полем в структуре поляритонного кристалла. Этот случай реализуется при низких температурах порядка  $mK$ , когда можно пренебречь уширением спектральной линии.

**Теоретическая модель.** Опираясь на разработанный в [3, 4, 11, 12] подход, рассмотрим электромагнитные возбуждения в решетке микропор с произвольным числом  $s$  подрешеток. Причем каждый из туннельно связанных микропор-микрорезонаторов содержит по одной оптической моде. В исследуемом случае упругих деформаций гамильтониан  $\hat{H}(\hat{\varepsilon})$  электромагнитных возбуждений, локализованных в резонаторах, зависит от тензора деформации  $\hat{\varepsilon}$ .

В предположении, что плотность возбужденных состояний структурных элементов в резонаторной и атомарной подсистемах мала, гамильтониан  $\hat{H}(\hat{\varepsilon})$  в одноуровневой модели в приближении Гайтлера-Лондона [9], имеет вид:

$$\hat{H}(\hat{\varepsilon}) = \sum_{\substack{\vec{n}, \vec{m}, \alpha, \beta, \\ \lambda, \sigma}} D_{\vec{n}\alpha, \vec{m}\beta}^{\lambda\sigma}(\hat{\varepsilon}) \hat{\Phi}_{\vec{n}\alpha\lambda}^+ \hat{\Phi}_{\vec{m}\beta\sigma} = \sum_{\substack{\alpha, \beta, \lambda, \sigma \\ \vec{k}}} D_{\alpha\beta}^{\lambda\sigma}(\vec{k}, \hat{\varepsilon}) \hat{\Phi}_{\alpha\lambda}^+(\vec{k}) \hat{\Phi}_{\beta\sigma}(\vec{k}), \quad (2)$$

где

$$\begin{aligned} D_{\vec{n}\alpha, \vec{m}\beta}^{11}(\hat{\varepsilon}) &= \hbar \omega_{\vec{n}\alpha}^{at} \delta_{\vec{n}\alpha, \vec{m}\beta} + V_{\vec{n}\alpha, \vec{m}\beta}(\hat{\varepsilon}), \quad D_{\vec{n}\alpha, \vec{m}\beta}^{22} = \hbar \omega_{\vec{n}\alpha}^{ph} \delta_{\vec{n}\alpha, \vec{m}\beta} - A_{\vec{n}\alpha, \vec{m}\beta}(\hat{\varepsilon}), \\ D_{\vec{n}\alpha, \vec{m}\beta}^{12}(\hat{\varepsilon}) &= D_{\vec{n}\alpha, \vec{m}\beta}^{21}(\hat{\varepsilon}) = g_{\vec{n}\alpha}(\hat{\varepsilon}) \delta_{\vec{n}\alpha, \vec{m}\beta}, \quad \hat{\Phi}_{\vec{n}\alpha}^{\lambda=2} = \hat{\Psi}_{\vec{n}\alpha}^+, \quad \hat{\Phi}_{\vec{n}\alpha}^{\lambda=1} = \hat{B}_{\vec{n}\alpha} \end{aligned} \quad (3)$$

В выражениях (2,3)  $\omega_{\vec{n}\alpha}^{ph}$  – частота фотонной моды электромагнитного возбуждения, локализованного в  $\vec{n}\alpha$ -ом узле (резонаторе),  $\hat{\Psi}_{\vec{n}\alpha}^+$ ,  $\hat{\Psi}_{\vec{n}\alpha}$  – Бозе-операторы рождения и уничтожения этой фотонной моды в узельном представлении,  $\hbar \omega_{\vec{n}\alpha}^{at}$  – энергия возбуждения квантовой точки в узле  $\vec{n}\alpha$ ,  $\hat{B}_{\vec{n}\alpha}$ ,  $\hat{B}_{\vec{n}\alpha}^+$  – Бозе-операторы рождения и уничтожения этого возбуждения,  $A_{\vec{n}\alpha\vec{m}\beta}(\hat{\varepsilon})$  – матрица резонансного взаимодействия,

характеризующая перекрытие оптических полей резонаторов  $\vec{n}\alpha$ -го и  $\vec{m}\beta$ -го узлов решетки и, следовательно, определяющего вероятность перескока соответствующего электромагнитного возбуждения,  $V_{\vec{n}\alpha\vec{m}\beta}(\hat{\varepsilon})$  – матрица резонансного взаимодействия квантовых точек в узлах  $\vec{n}\alpha$  и  $\vec{m}\beta$ ,  $g_{\vec{n}\alpha}(\hat{\varepsilon})$  – матрица резонансного взаимодействия квантовой точки в узле  $\vec{n}\alpha$  с локализованным в этом узле электромагнитным полем. Индексы  $\lambda, \sigma$  фиксируют наличие или отсутствие (при значении 2) квантовой точки в соответствующей поре.

В равенстве (2) величины  $D_{\alpha\beta}^{\lambda\sigma}(\vec{k}, \hat{\varepsilon})$  и  $\Phi_{\alpha\lambda}(\vec{k})$  имеют вид соответственно:

$$D_{\alpha\beta}^{\lambda\sigma}(\vec{k}, \hat{\varepsilon}) = \sum_{\vec{m}} D_{\vec{n}\alpha\vec{m}\beta}^{\lambda\sigma}(\hat{\varepsilon}) \exp[i\vec{k} \cdot (\vec{r}_{\vec{n}\alpha} - \vec{r}_{\vec{m}\beta})] \text{ и } \Phi_{\alpha\lambda}(\vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{n}} \hat{\Phi}_{\vec{n}\alpha\lambda} \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}_{\vec{n}\alpha})$$

где  $N$  – число элементарных ячеек исследуемой решетки. Такое представление матриц оказалось возможным в силу сохранения трансляционной инвариантности системы при однородных деформациях. Заметим, что волновой вектор  $\vec{k}$ , характеризующий собственные состояния электромагнитных возбуждений в исследуемой системе, изменяется в пределах первой зоны Бриллюэна, которая вследствие однородной деформации является функцией тензора деформации  $\hat{\varepsilon}$ .

Расчет собственных значений гамильтониана (2) проведем путем его диагонализации с помощью применения преобразования Боголюбова-Тябликова [15]. Выполнение указанной процедуры, позволит получить выражение для  $\Omega(\vec{k}, \hat{\varepsilon})$ , определяющее спектр элементарных возбуждений:

$$\det \left\| D_{\alpha\beta}^{\lambda\sigma}(\vec{k}, \hat{\varepsilon}) - \hbar\Omega(\vec{k}, \hat{\varepsilon}) \delta_{\alpha\beta} \delta_{\lambda\sigma} \right\| = 0. \quad (4)$$

На основе приведенной выше теории рассмотрим подробнее особенности спектра экситоноподобных возбуждений в системе микропор без квантовых точек и поляритонных возбуждений в решетке микропор, содержащей квантовые точки.

**Экситоноподобные возбуждения в 1D решетке микропор в условиях однородной упругой деформации.** Для конкретизации задачи рассмотрим 1D решетку микропор в однородной и изотропной среде, находящуюся в условиях одноосных напряжений (сжатие или растяжение), направленных вдоль оси цепочки. При однородном деформировании исследуемого массива, которое описывается с помощью тензора деформации  $\hat{\varepsilon}$ , положение каждой микропоры меняется. Для таких деформаций постоянная  $d(\varepsilon)$  1D решетки имеет вид:

$$d(\varepsilon) = (1 + \varepsilon)d_0, \quad (5)$$

где  $d_0$  – постоянная решетки недеформированной структуры,  $\varepsilon$  – соответствующая компонента тензора  $\hat{\varepsilon}$ . Таким образом, необходимая для получения спектра элементарных возбуждений постоянная  $b(\varepsilon)$  обратной 1D деформированной решетки находится из очевидного соотношения:

$$b(\varepsilon) \cdot d(\varepsilon) = 2\pi, \quad (6)$$

В дальнейшем остановимся на исследовании двухподрешеточной 1D системы микропор-резонаторов. Положение в решетке микрорезонаторов определяет равенство:

$r_{n\alpha}(\varepsilon) = r_n(\varepsilon) + r_\alpha(\varepsilon)$ , поэтому положение микропор первой и второй подрешеток в нулевой элементарной ячейке ( $r_{n=0} = 0$ ) задают соотношения соответственно:  $r_{01} = 0$  и  $r_{02}(\varepsilon) = a(\varepsilon)$ . Спектр экситоноподобных возбуждений  $\Omega(k, \varepsilon)$  следует из соотношения (4):

$$\begin{vmatrix} \hbar\Omega(k, \varepsilon) - \hbar\omega_1^{ph} & A_{12}(k, \varepsilon) \\ A_{21}(k, \varepsilon) & \hbar\Omega(k, \varepsilon) - \hbar\omega_2^{ph} \end{vmatrix} = 0. \quad (7)$$

Величины  $A_{\alpha\beta}(k, \varepsilon)$  в (7) – фурье-образы матрицы  $A_{n\alpha m\beta}(\varepsilon)$  резонансного взаимодействия:  $A_{\alpha\beta}(k, \varepsilon) = \sum_m A_{n\alpha m\beta}(\varepsilon) \exp\{ik[r_{n\alpha}(\varepsilon) - r_{m\beta}(\varepsilon)]\}$ . В рамках используемой модели в приближении ближайших соседей матричные элементы  $A_{\alpha\beta}(k, \varepsilon)$  приобретают следующий вид:

$$\begin{aligned} A_{12}(k, \varepsilon) &\cong A_{12}[a(\varepsilon)] \exp[-ik \cdot a(\varepsilon)] + A_{12}[d(\varepsilon) - a(\varepsilon)] \exp\{-ik \cdot [d(\varepsilon) - a(\varepsilon)]\}, \\ A_{21}(k, \varepsilon) &= A_{21}[a(\varepsilon)] \exp[ik \cdot a(\varepsilon)] + A_{21}[d(\varepsilon) - a(\varepsilon)] \exp\{ik \cdot [d(\varepsilon) - a(\varepsilon)]\} \end{aligned}, \quad (8)$$

Величины  $A_{12(21)}[a(\varepsilon)]$ , которые являются компонентами матриц  $A_{n\alpha m\beta}(\varepsilon)$  резонансного взаимодействия, соответствующие ближайшим соседям (также, как и в работе [10]) имеют вид:

$$A_{12(21)}[a(\varepsilon)] = A_{12(21)}(a) \exp(-\varepsilon), \quad A_{12(21)}[d(\varepsilon) - a(\varepsilon)] = A_{12(21)}(d - a) \exp(-\varepsilon).$$

В дальнейшем полагаем:  $A_{12}(a) \cong A_{21}(a)$ ,  $A_{12}(d - a) \cong A_{21}(d - a)$ . Соотношение (7) показывает, что закон дисперсии  $\Omega(k, \varepsilon)$  элементарных электромагнитных возбуждений в искомой деформированной системе микропор определяется как частотными характеристиками решетки резонаторов, так и величиной  $A(k, \varepsilon)$ , а также характером деформации (например, одноосным растяжением,  $\varepsilon > 0$ , или сжатием  $\varepsilon < 0$ ).

Численный расчет соответствующих величин, определяющих особенности спектра электромагнитных возбуждений, вызванные упругой деформацией данной 1D структуры микропор при одноосной деформации, проведен для однородной и изотропной одномерной среды. Полагаем, что в рамках используемой модели значения частот резонансных фотонных мод, локализованных в резонаторах решетки,  $\omega_1^{ph} = 2\pi \times 311 \text{ THz}$  и  $\omega_2^{ph} = 2\pi \times 331 \text{ THz}$  не зависят от параметра деформации  $\varepsilon$ . Причем  $A_{12}(a)/2\hbar = 3,5 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$ ,  $A_{12}(d - a)/2\hbar = 1,2 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$ ,  $a = 1 \cdot 10^{-7} \text{ м}$ ,  $d = 9 \cdot 10^{-7} \text{ м}$ . На рис. 1 показана зависимость  $\Omega_\nu(k, \varepsilon)$ , где  $\nu = 1; 2$ , деформированной 1D решетки для различных значений  $\varepsilon$ . Затемненный участок в плоскости  $(k, \varepsilon)$  соответствует первой зоне Бриллюэна.

Важным свойством фотонных структур с запрещенной зоной является возможность получения так называемого “медленного” света. Этот эффект имеет большие перспективы применения в разработке устройств квантовой обработки оптической информации. В частности, эффективное уменьшение групповой скорости квазичастиц продемонстрировано в связанных волноводных оптических резонаторах

[16], различных типах твердотельных многослойных полупроводниковых структурах [17]. Ключевую роль в уменьшении групповой скорости в подобных системах играет характер эффективной массы  $m_{eff(\nu)}$  ( $\nu = 1; 2$ ). Зависимость эффективной массы

$m_{eff(\nu)}(\varepsilon) = \hbar \left[ \frac{\partial^2 \Omega_{\nu}(k, \varepsilon)}{\partial k^2} \Big|_{k=0} \right]^{-1}$  экситоноподобных возбуждений от степени деформации исследуемой системы приведена на рис. 2.

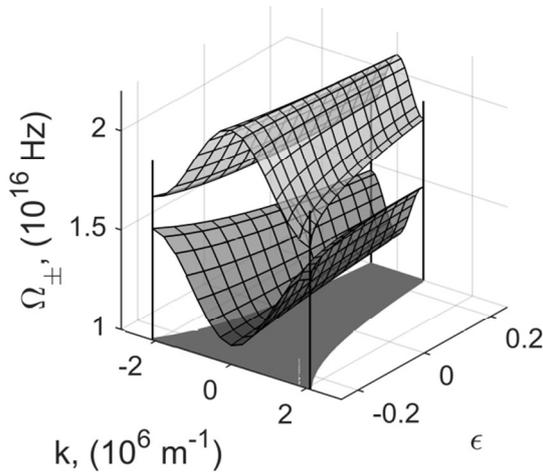


Рис. 1. Дисперсия экситоноподобных возбуждений  $\Omega_{1(2)}(k, \varepsilon)$  деформированной 1D решетки микропор

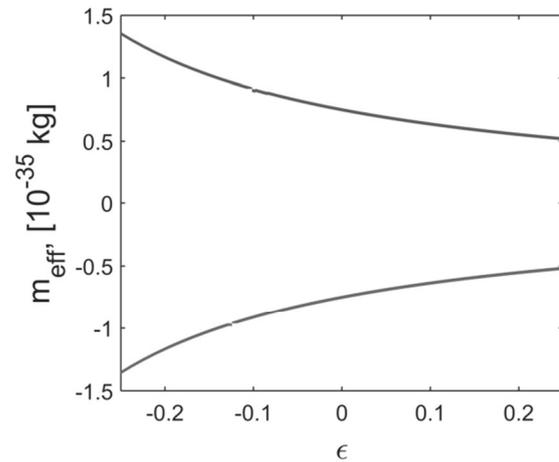


Рис. 2. Зависимость эффективной массы  $m_{eff(1,2)}(\varepsilon)$  экситоноподобных возбуждений от степени деформации

Анализ графика функции  $m_{eff\nu}(\varepsilon)$  показывает, что выбор конкретного диапазона величин  $\varepsilon$ , характеризующих соответствующую величину деформации структуры, позволяет достичь необходимых параметров “медленного” света.

**Поляритоны в неидальной 1D решетке микропор в условиях однородной упругой деформации.** Значительный интерес представляет исследование электромагнитных возбуждений в неидеальной 1D решетке микропор, содержащих квантовые точки, в условиях однородной упругой деформации. Рассмотрим одноподрешеточную цепочку одинаковых пор, случайным образом содержащих квантовые точки двух типов с концентрациями соответственно  $C_C^{(1)}$  и  $C_C^{(2)}$ . Причем эти микропоры-резонаторы также случайным образом удалены на расстояниях между ближайшими соседями либо  $a_1(\varepsilon)$  с концентрацией  $C_T^{(1)}$ , либо  $a_2(\varepsilon)$  с концентрацией  $C_T^{(2)}$ . Расчет поляритонного спектра  $\Omega(k, \varepsilon)$  для такой системы проведем, используя приближение виртуального кристалла [18, 19], путем диагонализации усредненного гамильтониана (1). В результате вышеуказанной процедуры получаем систему линейных однородных уравнений, условием разрешимости которой является равенство нулю детерминанта:

$$\begin{vmatrix} \hbar \langle \omega_n^{at}(\varepsilon) \rangle_C + \langle V(k, \varepsilon) \rangle_{C,T} - \hbar \Omega(k, \varepsilon) & \langle g_n(\varepsilon) \rangle_C \\ \langle g_n(\varepsilon) \rangle_C & \hbar \omega^{ph}(\varepsilon) - \langle A(k, \varepsilon) \rangle_T - \hbar \Omega(k, \varepsilon) \end{vmatrix} = 0 \quad (9)$$

Здесь  $\langle \omega_n^{at} \rangle_C = \sum_{v=1}^2 \omega_v^{at} C_C^v$ ,  $\langle g_n \rangle_C = g^{(1)} C_C^{(1)} + g^{(2)} C_C^{(2)}$ , (причем  $C_C^{(1)} + C_C^{(2)} = 1$ ),

$$\langle V(k) \rangle_{C,T} = \sum_{v,\mu=1}^2 V^{v\mu}(k, \{C_T\}, \varepsilon) C_C^v C_C^\mu, \quad V^{v,\mu}(k, \{C_T\}, \varepsilon) = \sum_m \langle V_{nm}^{v\mu}(\varepsilon) \rangle_T \exp[ikr_{nm}(\{C_T\}, \varepsilon)].$$

Аналогично  $A(k, \{C_T\}, \varepsilon) = \sum_m \langle A_{nm}(\varepsilon) \rangle_T \exp[ikr_{nm}(\{C_T\}, \varepsilon)]$ , где

$r_{nm}(\{C_T\}, \varepsilon) = d(\{C_T\}, \varepsilon)(n-m)$ , ( $C_T^{(1)} + C_T^{(2)} = 1$ ,  $C_T^{(1)} = 1 - C_T^{(2)} \equiv C_T$ ). Угловыми скобками в (9) обозначена процедура конфигурационного усреднения массива микропор по всевозможным вариациям положений микропор (“Т”) и составу квантовых точек (“С”),  $d(\{C_T\}, \varepsilon)$  – период «виртуальной» одномерной решетки резонаторов, полученный в результате усреднения:  $d(\{C_T\}, \varepsilon) = C_T^{(1)} a_1(\varepsilon) + C_T^{(2)} a_2(\varepsilon)$ .

В приближении ближайших соседей величины  $V(k, \{C_T\}, \varepsilon)$ ,  $A(k, \{C_T\}, \varepsilon)$  можно записать в следующем виде:

$$\begin{bmatrix} V^{v\mu}(k, \{C_T\}, \varepsilon) \\ A^{v\mu}(k, \{C_T\}, \varepsilon) \end{bmatrix} = 2 \begin{bmatrix} V^{v\mu}[d(\{C_T\}, \varepsilon), \varepsilon] \\ A^{v\mu}[d(\{C_T\}, \varepsilon), \varepsilon] \end{bmatrix} \cos\{kd[\{C_T\}, \varepsilon]\}. \quad (10)$$

Из (9) следует, что закон дисперсии  $\Omega(k, \{C_C, C_T\}, \varepsilon)$  поляритонных возбуждений в искомой неидеальной системе определяется частотными характеристиками как резонаторной, так и атомарной подсистем, а также и явным видом выражений  $A(k, \{C_T\}, \varepsilon)$  и  $V^{v,\mu}(k, \{C_T\}, \varepsilon)$ . В дальнейшем в рамках данной модели зависимость параметров  $A[d(\{C_T\}, \varepsilon), \varepsilon]$  и  $V^{v\mu}[d(\{C_T\}, \varepsilon), \varepsilon]$  от степени деформации и концентрации дефектов полагаем (для  $a_2(\varepsilon) > a_1(\varepsilon)$ ) равными:

$$\begin{bmatrix} V^{v\mu}[d(\{C_T\}, \varepsilon), \varepsilon] \\ A[d(\{C_T\}, \varepsilon), \varepsilon] \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} V^{v\mu}(a_1|_{\varepsilon=0}) \\ A(a_1|_{\varepsilon=0}) \end{bmatrix} \exp\left[-\frac{|d(\{C_T\}, \varepsilon) - a_1(\varepsilon)|}{a_1(\varepsilon)} - \varepsilon\right], \quad (11)$$

$a_1|_{\varepsilon=0} \equiv a_1$ ,  $a_2|_{\varepsilon=0} \equiv a_2$ . Величины  $A(a_1), V^{v\mu}(a_1)$  характеризуют соответственно перекрытие оптических полей соседних резонаторов и взаимодействие соседних квантовых точек в одномерной идеальной решетке, период которой равен  $a_1$ . Именно такая цепочка микрорезонаторов выбрана в качестве базовой при вариации расстояний между ними.

Численный расчет соответствующих величин выполнен для конкретных модельных значений частот резонансных фотонных мод, локализованных в резонаторах с собственной частотой  $\omega^{ph} = 2\pi \times 387,5 \text{ ТГц} \approx 2434 \cdot 10^{12} \text{ Гц}$ , квантовые точки с частотами возбуждения  $\omega_1^{at} = 2\pi \cdot 191 \text{ ТГц} \approx 1200 \cdot 10^{12} \text{ Гц}$  и  $\omega_2^{at} = 2\pi \cdot 202 \text{ ТГц} \approx 1269 \cdot 10^{12} \text{ Гц}$ , значения параметров  $A(a_1), V^{v\mu}(a_1)$  считаем равными:  $A/2\hbar = 8 \cdot 10^{13} \text{ Гц}$ ,  $V^{11}/2\hbar = 1 \cdot 10^{13} \text{ Гц}$ ,  $V^{22}/\hbar = 3 \cdot 10^{13} \text{ Гц}$ , причем полагаем, что  $V^{12} \approx V^{21} = 6 \cdot 10^{13} \text{ Гц}$ ,

$g^{(1)}/\hbar = 5 \cdot 10^{12} \text{ Гц}$ ,  $g^{(2)}/\hbar = 1.5 \cdot 10^{12} \text{ Гц}$  (в рамках используемого приближения величина резонансного взаимодействия квантовой точки в соответствующем узле решетки с локализованным в данном узле электромагнитным полем от параметра  $\varepsilon$  деформации не зависит), периоды решетки равны  $a_1 = 3 \cdot 10^{-6} \text{ м}$  и  $a_2 = 7 \cdot 10^{-6} \text{ м}$ . Поверхности, описывающие дисперсионную зависимость частот  $\Omega_{\pm}(k, C_C, C_T)$  исследуемых коллективных возбуждений в неидеальной решетке микрорезонаторов, представлены на рис. 3, а и 3, б.

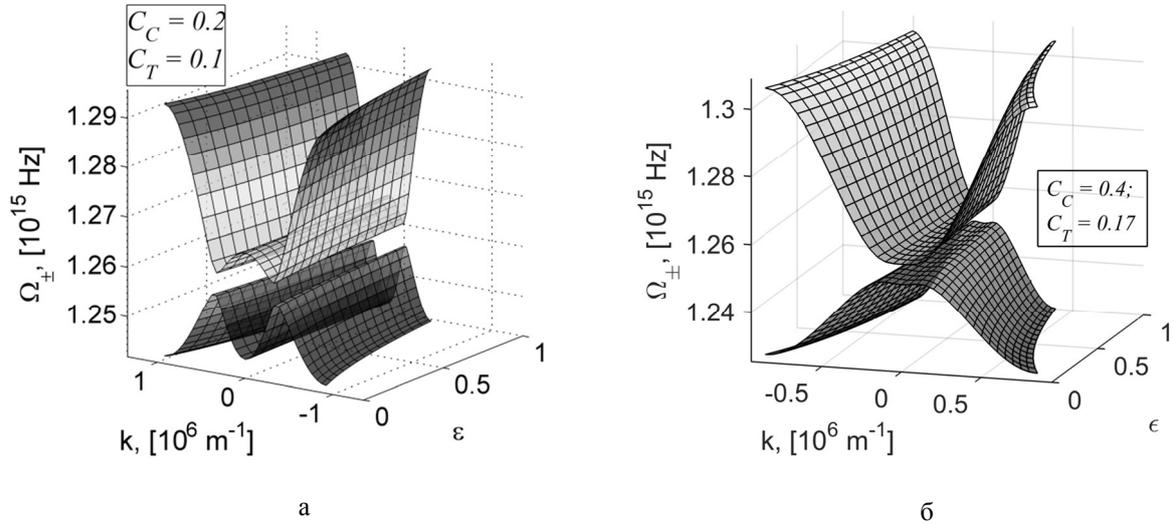


Рис. 3. Дисперсионная зависимость частот  $\Omega_{\pm}(k, C_C, C_T)$  исследуемых поляритонных возбуждений в неидеальной решетке 1D микропор-резонаторов при соответствующих значениях дефектов структуры

При этом надо иметь в виду, что  $k$  изменяется в пределах:

$$-\frac{\pi}{a_2(\varepsilon) + C_T [a_1(\varepsilon) - a_2(\varepsilon)]} \leq k \leq +\frac{\pi}{a_2(\varepsilon) + C_T [a_1(\varepsilon) - a_2(\varepsilon)]}.$$

Важным свойством поляритонных структур с запрещенной зоной, рассмотренным в работе [20] является возможность получения так называемого “медленного” света, имеющего большие перспективы применения в разработке устройств квантовой обработки оптической информации.

Немонотонный характер концентрационной зависимости  $\Omega_{\pm}(\varepsilon, k, C_C, C_T)$  поляритонного спектра таких неидеальных систем проявляются в появлении особенностей зависимости эффективной массы

$$m_{eff}^{(\pm)}(\varepsilon, C_C, C_T) \equiv \hbar \left( \frac{\partial^2 \Omega_{\pm}(\varepsilon, k, C_C, C_T)}{\partial k^2} \Big|_{k=0} \right)^{-1}$$

исследуемых квазичастиц (рис. 4, а, 4, б) и, следовательно, дает дополнительный механизм управления групповой скоростью оптических волновых пакетов в изучаемой неидеальной структуре. Анализ графиков функции  $m_{eff}^{(\pm)}(\varepsilon, C_C, C_T)$  показывает, что выбор конкретного диапазона величин концентрации  $C_C, C_T$  соответствующих структурных дефектов позволяет достичь необходимых параметров “медленного” света.

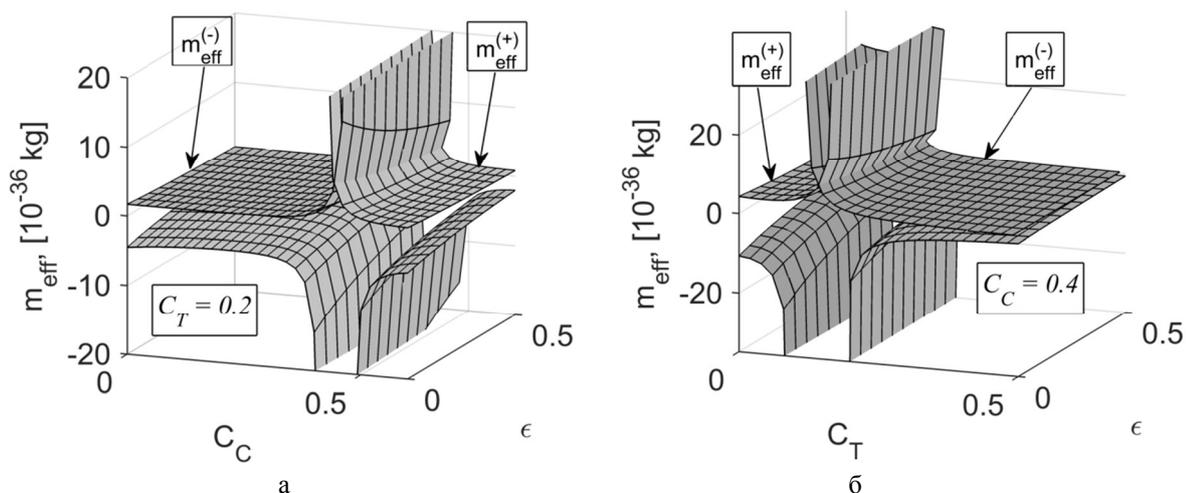


Рис. 4. Зависимость эффективной массы  $m_{eff}^{(\pm)}$  ( $\epsilon, C_C, C_T$ ) поляритонов от степени деформации  $\epsilon$  и концентрации дефектов  $C_C, C_T$  в исследуемой 1D решетке микропор.

$$\text{Концентрационная зависимость } \Delta\Omega(\epsilon, k, C_C, C_T) \equiv \min_k [\Omega_+(\epsilon, k, C_C, C_T) - \Omega_-(\epsilon, k, C_C, C_T)]$$

ширины запрещенной зоны исследуемой 1D решетки приведена на рис. 5.

**Заключение.** В рамках выполненного в работе изучения зависимости параметров спектра элементарных возбуждений бинарной 1D неидеальной решетки связанных микропор проиллюстрированы возможности новой области фотоники – поляритоники. Показано, что в результате внедрения структурных дефектов в массив микропор и упругих деформаций исследуемой системы можно добиться необходимого изменения энергетической структуры электромагнитных возбуждений и, следовательно, оптических свойств данной системы, обусловленных перестройкой электромагнитного спектра. Этот вывод проиллюстрирован на конкретном примере неидеальной 1D решетки микрорезонаторов, как содержащих квантовые точки, так и без них, в условиях однородной деформации. В частности, наличие деформации и дефектов структуры системы может приводить к увеличению эффективной массы соответствующих электромагнитных возбуждений и, следовательно, к уменьшению их групповой скорости (по сравнению с идеальным фотонным кристаллом). Представленные результаты численного моделирования позволяют расширить возможности создания нового класса функциональных материалов – фотонных кристаллических систем (цепочек микропор), позволяющих контролировать распространение электромагнитных возбуждений в таких композитных структурах, находящихся под внешним воздействием.

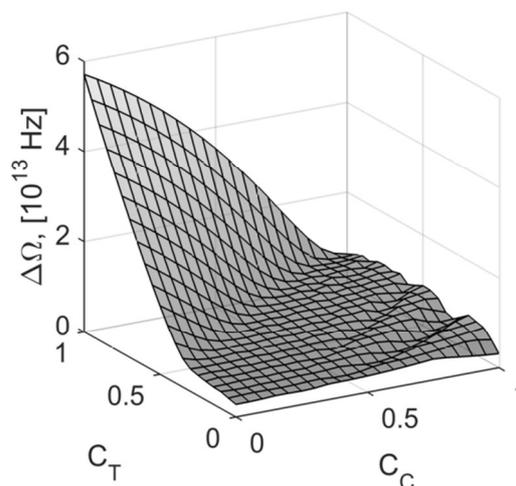


Рис. 5. Зависимость ширины запрещенной зоны  $\Delta\Omega(\epsilon, k, C_C, C_T)$  от концентрации дефектов структуры

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kaliteevskii M. A.. Coupled vertical microcavities / M. A. Kaliteevskii // Tech. Phys. Lett. – 1997. – Vol. 23(2). – P. 120–121.
2. Vahala K.J. Optical microcavities / K.J. Vahala // Nature. – 2003. – Vol. 424. – P. 839–846.
3. Alodjants A.P. Strongly localized polaritons in an array of trapped two-level atoms interacting with a light field / A.P. Alodjants, I. O. Barino., S. M. Arakelian // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. – 2010. – Vol. 43. – P. 095502.
4. Tunneling-assisted optical information storage with lattice polariton solitons in cavity-QED arrays / E.S. Sedov, A. P. Alodjants, S. M. Arakelian et al. // Phys. Rev. A. – 2014. – Vol. 89. – P. 033828.
5. Photonic Crystals. Molding the Flow of Light / J.D. Joannopoulos, S.G. Johnso, J.N. Winn, R.D. Meade / Second Edition. Princeton: Princeton University Press, 2008. – 305 p.
6. Emission properties of a defect cavity in a two-dimensional photonic bandgap crystal slab / R.K. Lee, O. Painter, B. Kitzke et al. // J. Opt. Soc. Am. – 2000. – Vol. B 17. – P. 629-633.
7. Design of photonic crystal microcavities for cavity QED / J. Vučković, M. Loncar, H.Mabuchi, A. Scherer // Phys. Rev. E. – 2001. – Vol. 65. – P. 016608.
8. Bose-Einstein condensation of microcavity polaritons in a trap / R. Balili, V. Hartwell, D.Snoke, et al. // Science. – 2007. – Vol. 316. – P. 1007-1010
9. Superfluidity of polaritons in semiconductor microcavities / A. Amo, J. Lefrère, S. Pigeon et al. // Nature Physics. – 2009. – Vol. 5. – P. 805-810.
10. Resonant Excitation of a Quantum Dot Strongly Coupled to a Photonic Crystal Nanocavity / D. Englund, A. Majumdar, A. Faraon et al. // PRL. – 2010. – Vol. 104. – P. 073904.
11. Exciton-like electromagnetic excitations in non-ideal microcavity supercrystals / V.V. Romyantsev, S.A. Fedorov, K.V. Gumennyk et al. // Nature. Scientific Reports. – 2014. – Vol. 4. –P. 6945.
12. Румянцев В.В. Поляритонные возбуждения в неидеальной цепочке микрорезонаторов с квантовыми точками / В.В. Румянцев, С.А. Федоров, К.В. Гуменник // ФТТ. – 2017. – Т. 59, № 4. – С. 741–747.
13. Anglin J.R. Dynamics of a two-mode Bose-Einstein condensate beyond mean-field theory / J.R. Anglin, A. Vardi // Phys. Rev. A. –2001. – Vol. 64. – P. 013605.
14. High-temperature Bose–Einstein condensation of polaritons upon intracavity laser pumping of matter / V.A. Averchenko, A.P. Alodzants, S.M. Arakelyan et al. // Russ. J. Quantum Electron. – 2006. – Vol. 36. – P. 532–538.
15. Агранович В.М. Теория экситонов / В.М. Агранович. – М: Наука, 1968. – 384 с.
16. Stopping, storing, and releasing light in quantum-well Bragg structures / Z.S. Yang, N.H. Kwong, R..Binder and A.L. Smirl // J. Opt. Soc. Am. – 2005. – Vol. B 22. – P. 2144.
17. Observation of Ultraslow and Stored Light Pulses in a Solid / A.V. Turukhin, V.S. Sudarshanam, M.S. Shahriar et al. // Phys. Rev. Lett. – 2002. – Vol. 88. – P. 023602.
18. Займан Дж. Модели беспорядка / Дж. Займан. – М: Мир, 1982. – 592 с.
19. Лось В.Ф. Метод проекционного оператора в теории неупорядоченных систем / В.Ф. Лось // ТМФ. – 1987. – Т. 73, N 1. – С. 85–102.
20. Milonni P.W. Fast Light, Slow Light and Left-Handed Light / P.W. Milonni. – Bristol: Institute of Physics Publishing, 2005.

*Поступила в редакцию 28.12.2017 г.*

## ELEMENTS OF NON-IDEAL STRUCTURE POLARITONICS

*V.V. Romyantsev, S.A. Fedorov, A.G. Petrenko*

The paper is devoted to numerical evaluation of polariton spectrum of a one-dimensional chain of irregularly spaced tunnel-coupled microcavities with randomly included two types of quantum dots. The virtual-crystal-approximation-based model is used to examine the effect of the changing number of closely spaced cavities as well as the changing concentrations of quantum dots on the dispersion of electromagnetic excitations. The constructed model permits to compute the density of states of corresponding quasiparticles.

**Keywords:** 1D lattice of coupled micropores-microresonators, quantum dots, electromagnetic excitations, homogeneous deformation, polaritonics,

**Румянцев Владимир Васильевич**

Доктор физико-математических наук, профессор;  
ГУ «Донецкий физико-технический институт им.  
А.А. Галкина»;  
83144, г. Донецк, ул. Р.Люксембург, 72  
rumyants@dfti.donbass.com  
+380 95 793 11 35

**Федоров Станислав Афанасьевич**

Кандидат физико-математических наук;  
ГУ «Донецкий физико-технический институт  
им. А.А. Галкина»;  
83144, г. Донецк, ул. Р.Люксембург, 72  
rumyants@teor.fti.ac.donetsk.ua  
+380 62 311 53 48

**Петренко Александр Григорьевич**

Доктор физико-математических наук, профессор;  
ГОУ «Донецкий национальный университет»;  
83001, г. Донецк, ул. Университетская, 24  
t0504712123@yandex.ru  
+380 62 302 07 67

**Rumyantsev Vladimir Vasilyevich**

Doctor of Physical & Mathematical Sciences, Full  
Professor; A.A. Galkin Donetsk Institute for Physics  
& Engineering;  
Donetsk, 83114, R. Luxembourg Str., 72

**Fedorov Stanislav Afanasyevich.**

PhD of Physical & Mathematical Sciences;  
A.A. Galkin Donetsk Institute for Physics &  
Engineering;  
Donetsk, 83114, R. Luxembourg Str., 72

**Petrenko Alexandr Grigoryevich**

Doctor of Physical & Mathematical Sciences, Full  
Professor;  
Donetsk National University;  
Donetsk, 83001, University Str., 24

## Х И М И Ч Е С К И Е   Н А У К И

УДК 547.587.26:544.43

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА КИНЕТИКУ И МЕХАНИЗМ  
РЕАКЦИИ ТРИГИДРОКСИБЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ С ГИДРАЗИЛЬНЫМ  
РАДИКАЛОМ

© 2017. Н.И. Белая, А.В. Белый, Г.А. Тихонова

На основе экспериментально определенных кинетических, стехиометрических и активационных параметров реакции тригидроксибензойных кислот и их производных с радикалом 2,2'-дифенил-1-пикрилгидразилом установлено, что в неполярных средах (бензол) процесс протекает по механизму переноса атома водорода НАТ (Hydrogen Atom Transfer). С ростом диэлектрической проницаемости апротонного растворителя (диметилсульфоксид), происходит смена механизма НАТ на более быстрый механизм последовательного переноса электрона на радикал, а затем протона от образующегося катион-радикала фенола к молекуле растворителя ЕТ-РТ (Electron Transfer – Proton Transfer). Механизм ЕТ-РТ был подтвержден отсутствием как дейтериевого изотопного эффекта, так и влияния рН среды на скорость реакции исследуемых кислот с гидразильным радикалом.

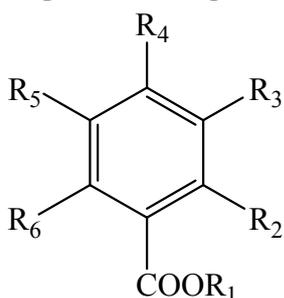
**Ключевые слова:** тригидроксибензойные кислоты, 2,2'-дифенил-1-пикрилгидразил, антиоксидант, антирадикальная активность, механизм реакции

**Введение.** Фенолкарбоновые кислоты (НООС–PhOH), наряду с флавоноидами, являются наиболее важной группой вторичных метаболитов и биологически активных соединений в растениях [1]. С их содержанием связывают антиоксидантные свойства многих пищевых продуктов. Как и большинство природных фенолов, гидроксibenзойные кислоты обладают противоопухолевыми, антибактериальными, противовоспалительными и антиоксидантными свойствами [2].

В течение продолжительного времени изучение реакций радикального обрыва с участием природных соединений заключалось в выявлении новых классов биологически активных веществ с антиоксидантными свойствами [3]. Однако, в последние годы встал вопрос о детальном определении механизма уже известных реакций дезактивации свободных радикалов природными антиоксидантами [4, 5]. Это вызвано тем, что знание механизмов даст возможность управлять ходом процесса, его направлением, получить сведения по оптимизации условий проведения подобных реакций.

Целью данной работы является изучение влияния природы апротонного растворителя на кинетику и механизм реакции тригидроксибензойных кислот (НООС–PhOH) с модельным гидразильным радикалом.

**Методика эксперимента.** В качестве объектов исследования использовали природные гидроксibenзойные кислоты с тремя О–Н группами и их эфиры (соединения I–VII), прототипом свободных радикалов служил стабильный радикал 2,2'-дифенил-1-пикрилгидразил (DPPH<sup>\*</sup>) (производства «Sigma-Aldrich», Германия).



**I** –  $R_2=R_3=R_4=OH$ ,  $R_1=H$  – 3-пирогаллолкарбоновая (2,3,4-тригидроксибензойная) кислота; **II** –  $R_2=R_4=R_6=OH$ ,  $R_1=H$  – флороглюцинкарбоновая (2,4,6-тригидроксибензойная) кислота; **III** –  $R_3=R_4=R_5=OH$ ,  $R_1=H$  – галловая (3,4,5-тригидроксибензойная) кислота; **IV** –  $R_3=R_4=R_5=OH$ ,  $R_1=CH_3$  – метилгаллат; **V** –  $R_3=R_4=R_5=OH$ ,  $R_1=C_2H_5$  – этилгаллат; **VI** –  $R_3=R_5=OCH_3$ ,  $R_4=OH$ ,  $R_1=H$  – сиреневая (4-гидрокси-3,5-диметоксибензойная) кислота; **VII** –  $R_3=R_4=R_5=OCH_3$ ,  $R_1=H$  – вератровая (3,4,5-триметоксибензойная) кислота.

Раствор радикала в апротонных растворителях имеет интенсивный фиолетовый цвет с максимумом поглощения при длине волны 520 нм. При хранении DPPH<sup>•</sup> в диметилсульфоксиде (dmsо) и бензоле (benz) в темноте на протяжении 72 часов интенсивность максимума поглощения его спектра остается неизменной. Диметилсульфоксид очищали по методике [6]. Растворители предварительно деоксигенировали путем барботирования аргона в течении 15–20 мин. Исследования проводили при температурах 293–318 К в интервале начальных концентраций реагирующих веществ  $10^{-4}$ – $10^{-5}$  моль·л<sup>-1</sup>. Раствор НООС–PhОН смешивали в эквимольных концентрациях с раствором DPPH<sup>•</sup> и измеряли значение оптической плотности на спектрофотометре «СФ-2000» (Россия). Концентрацию DPPH<sup>•</sup> рассчитывали по оптической плотности через молярный коэффициент экстинкции равный  $\epsilon_{\text{dmsо}} = 1,2 \cdot 10^4$  л·моль<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup> и  $\epsilon_{\text{benz}} = 8,8 \cdot 10^3$  л·моль<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>Н ЯМР-спектры регистрировали на спектрометре BRUKER Avance-II-400 (Германия) с рабочей частотой 400 МГц. Спектры гидроксibenзойных кислот в dmsо-d<sub>6</sub> и смесях dmsо-d<sub>6</sub>–D<sub>2</sub>O (с объемной долей D<sub>2</sub>O от 20 до 30%) записывали при T = 298 К, C<sub>НООС-PhОН</sub> = 0,025 моль·л<sup>-1</sup>.

**Анализ результатов.** Применение бензола в качестве растворителя дает возможность имитировать липидную фазу биологических систем, а диметилсульфоксида – сильноокислые водные среды. Крайне низкая ионизирующая способность данных растворителей, не склонных к выраженному донорно-акцепторному взаимодействию с растворенным веществом, позволяет подавлять процессы диссоциации фенольных соединений и рассматривать участие в реакции с радикалом преимущественно только их молекулярные формы.

На рис. 1, а представлены кинетические кривые изменения концентрации DPPH<sup>•</sup> на примере реакции с сиреневой кислотой и этилгаллатом.

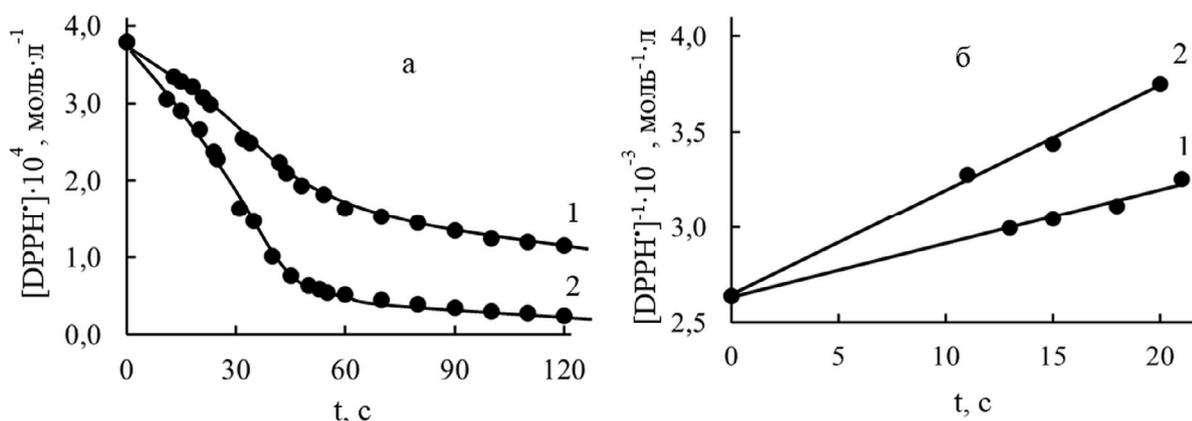


Рис. 1. Кинетические кривые расходования DPPH<sup>•</sup> в реакции с тригидроксibenзойными кислотами (C=3,8·10<sup>-4</sup> моль·л<sup>-1</sup>) (а) и их анаморфозы (б) в координатах реакции второго порядка: 1 – сиреневая кислота; 2 – этилгаллат. Растворитель – бензол. T=293±2 К.

Обращает на себя внимание вид кинетических кривых: на начальном участке наблюдается резкое линейное убывание концентрации радикала, которое обусловлено взаимодействием НООС–PhОН с DPPH<sup>•</sup>, а затем следует его медленное расходование за счет реакции с малоактивными продуктами превращения кислот. Исследование кинетики и стехиометрии реакции проводили на начальном участке кинетических кривых (первые 20–30 с), где степень превращения веществ мала. Установлен первый частный порядок (псевдопорядок) по радикалу и кислоте, исходя из которых общий

порядок реакции равен 2, что подтверждается линеаризацией начальных участков кинетических кривых в координатах уравнения реакции второго порядка (рис. 1, б).

В табл. 1 представлены величины констант скоростей ( $k_{\text{benz}}$ ) реакции  $\text{HOOC-PhOH}$  с  $\text{DPPH}^\bullet$  как параметра антирадикальной активности фенолкарбоновых кислот, определенные по величине углового коэффициента уравнения регрессии линейных анаморфоз (рис. 1, б). Видно, что наиболее активны в реакции с  $\text{DPPH}^\bullet$  соединения с фенольными группами в орто- и пара-положениях, такие как 3-пирогаллолкарбоновая кислота, галловая кислота и ее эфиры. Практически не реагирует с радикалом при температуре  $293 \pm 2$  К флороглюцинкарбоновая кислота с О–Н группами в мета-положениях. Замена фенольных групп, ответственных за антирадикальную активность кислот, на метоксильные заместители (соединение VII) ведет к полной потере реакционной способности вещества по отношению к гидразильному радикалу.

Таблица 1  
Кинетические параметры реакции  $\text{DPPH}^\bullet$  с тригидроксibenзойными кислотами и расчетные значения прочностей наиболее слабых О–Н связей их молекул ( $D_{\text{O-H}}$ ) в benz при  $T=293 \pm 2$  К

Соединение	$k_{\text{benz}}$ , л·моль <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>	DIE	$D_{\text{O-H}}$ , кДж·моль <sup>-1</sup>
<b>I</b>	53,1±2,1	1,9	328
<b>II</b>	$(16,2 \pm 0,6) \cdot 10^{-4}$	–	374
<b>III</b>	54,3±2,2	1,8	336
<b>IV</b>	58,1±2,3	–	329
<b>V</b>	60,3±2,4	1,8	329
<b>VI</b>	36,4±1,4	2,4	335

Определение констант скоростей реакции  $\text{DPPH}^\bullet$  с кислотами и их эфирами в бензоле при разных температурах (293–318 К) позволило определить соответствующие активационные параметры (табл. 2), анализ которых показал, что энтропия активации  $\Delta S^\ddagger$  имеет отрицательные значения, характерные для бимолекулярных реакций, где образование активного комплекса, более упорядоченного по сравнению с реагентами, сопровождается уменьшением энтропии.

Таблица 2  
Активационные параметры реакции  $\text{DPPH}^\bullet$  с тригидроксibenзойными кислотами в benz при  $T=293 \pm 2$  К

Соединение	$E_a$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	A	$\Delta H^\ddagger$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta S^\ddagger$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К	$\Delta G^\ddagger_{298}$ , кДж·моль <sup>-1</sup>
<b>I</b>	16±1	$(37,7 \pm 1,5) \cdot 10^3$	15±1	-161±7	62
<b>II</b>	41±2	$(8,7 \pm 0,3) \cdot 10^3$	39±2	-163±7	87
<b>III</b>	15±1	$(25,5 \pm 1,1) \cdot 10^3$	13,7±0,6	-165±7	62
<b>IV</b>	13,1±0,5	$(12,1 \pm 0,5) \cdot 10^3$	11,7±0,5	-171±8	62
<b>V</b>	13,1±0,5	$(12,5 \pm 0,5) \cdot 10^3$	11,7±0,5	-171±7	62
<b>VI</b>	18±1	$(58,3 \pm 2,3) \cdot 10^3$	17±1	-158±6	63

Величина энергии Гиббса активации  $\Delta G^\ddagger_{298}$ , которая является своеобразным энергетическим барьером, отделяющим исходные вещества от продуктов реакции, закономерно снижается для фенольных кислот с высокой реакционной способностью. Значения энергии активации  $E_a$  находятся в интервале от 13 до 40 кДж·моль<sup>-1</sup>, что характерно для процессов с участием радикалов.

В исследуемой реакции гидразильный радикал дезактивируется  $\text{HOOC-PhOH}$  с образованием стабильного продукта – дифенилпикрилгидразина ( $\text{DPPH-H}$ ) и малоактивного феноксильного радикала ( $\text{HOOC-PhO}^\bullet$ ):



Реакция (1) в неполярных средах (бензол, гексан, углеводороды, жиры, масла) протекает в одну стадию и представляет собой перенос атома Н от нейтральной формы кислоты к радикалу DPPH<sup>•</sup> – механизм НАТ (Hydrogen Atom Transfer). Реализация НАТ возможна только в растворителях (S), не проявляющих основных (протоноакцепторных) свойств и неспособных к образованию водородных связей с HOOC-PhOH, поскольку в реакцию с радикалом (по стерическим соображениям) может вступать только «свободный» фенол, O-H группа которого не участвует в образовании связи HOOC-PhO...S [7].

Поскольку в лимитирующей стадии участвует атом Н, то для механизма НАТ можно ожидать проявление дейтериевого изотопного эффекта (DIE). Для изучения DIE проводили получение дейтеропроизводных фенольных кислот (DOOC-PhOD) путем изотопного обмена HOOC-PhOH с диоксидом дейтерия (D<sub>2</sub>O). Действительно, методом ЯМР-спектроскопии установлено, что в течении первых 2–3 минут большая часть HOOC-PhOH превращается в соответствующие DOOC-PhOD при T=298±2 К, а за 25–30 минут происходит соответствующее превращение на 97–99 %. Это подтверждается практически полным исчезновением полос, характеризующих фенольные O-H группы, в интервале химических сдвигов от 12,6 до 9 м.д. Константа скорости реакции в бензольном растворе DPPH<sup>•</sup> в присутствии легкой фенолкарбоновой кислоты (k<sub>HOOC-PhOH</sub>) больше, чем с дейтеропроизводным (k<sub>DOOC-PhOD</sub>). Наличие выраженного DIE, равного отношению k<sub>HOOC-PhOH</sub>/k<sub>DOOC-PhOD</sub> (табл. 1), подтверждает перенос протона в реакции (1), а значит, в бензоле реакция HOOC-PhOH с DPPH<sup>•</sup> реализуется по механизму НАТ.

Поскольку параметром, определяющим НАТ, является прочность наиболее слабой O-H связи в молекуле тригидрокибензойной кислоты, то логично было ожидать корреляционной зависимости между D<sub>O-H</sub> и реакционной способностью вещества (ln k<sub>benz</sub>). Энергию гомолитического разрыва (прочность) O-H связи (D<sub>O-H</sub>) в молекуле кислоты рассчитывали как

$$D_{\text{O-H}} = (H_{\text{H}} - H^{\circ}_{\text{HOOC-PhO}^{\bullet}}) - H^{\circ}_{\text{HOOC-PhOH}},$$

где  $H_{\text{H}}$  – стандартная энтальпия атома водорода (расчетное значение – 1 312,518956 кДж·моль<sup>-1</sup> (benz)),  $H^{\circ}_{\text{HOOC-PhO}^{\bullet}}$ ,  $H^{\circ}_{\text{HOOC-PhOH}}$  – стандартные энтальпии (H) феноксильного радикала HOOC-PhO<sup>•</sup> и молекулы HOOC-PhOH соответственно.

Проводился расчет геометрических, электронных и термодинамических характеристик реактантов и продуктов изученной реакции (1) в рамках теории функционала плотности (DFT) с использованием гибридного функционала B3LYP [8] (программный пакет Gaussian 09). При этом для фенольных соединений хорошо зарекомендовал себя B3LYP с набором 6-311G и 6-311++G(d,p) [9]. Поиск основных конформеров предварительно осуществляли в газовой фазе в рамках полуэмпирического метода PM6, затем B3LYP/6-311G, после чего без оптимизации геометрии частиц проводился расчет их термодинамических характеристик в бензоле и диметилсульфоксиде с использованием модели поляризованного континуума PCM (Polarized Continuum Model) в B3LYP/6-311++G(d,p).

Установлено (рис. 2, а), что в бензоле с ростом D<sub>O-H</sub> значения констант скоростей уменьшаются. Видно, что чем больше значения прочностей O-H связей молекул HOOC-PhOH, тем меньше их активность в реакции с гидразильным радикалом.

$$\ln k_{\text{benz}} = (82 \pm 7) - (23,5 \pm 1,9) \cdot 10^{-2} D_{\text{O-H}},$$

$$n = 6; r = 0,987; r^2 = 0,974; F = 150; p < 0,00026,$$

где  $n$  – число опытов;  $r$  – коэффициент корреляции;  $r^2$  – коэффициент детерминации;  $F$ – критерий Фишера;  $p$  – уровень значимости.

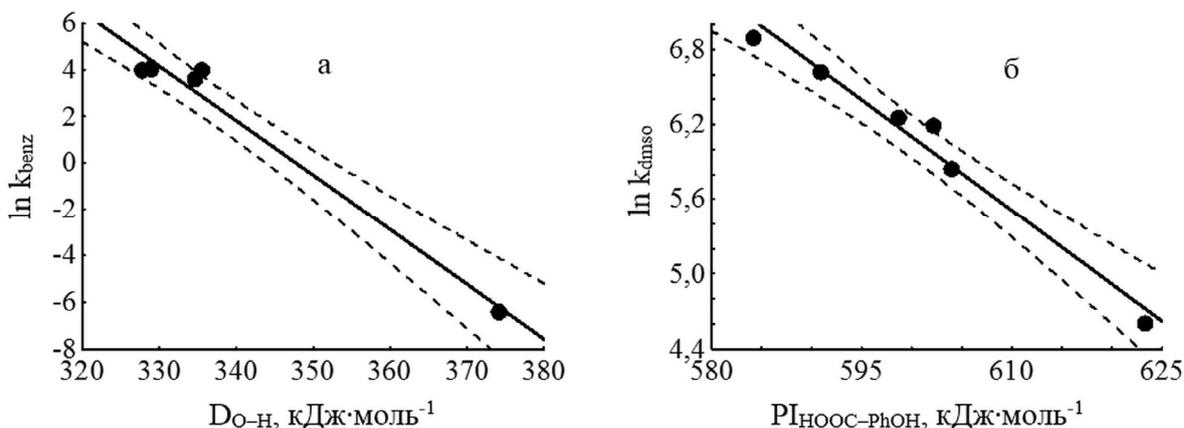


Рис. 2. Однофакторная линейная регрессионная зависимость  $\ln k_{\text{benz}}$  от  $D_{\text{O-H}}$  (а) и  $\ln k_{\text{dmsol}}$  от  $PI_{\text{HOOC-PhOH}}$  (б) (выполнена в программе Statistica Demo 6.0).

Резюмируя экспериментальные данные по дейтериевому изотопному эффекту, а также проведенный регрессионный анализ взаимосвязи структура – реакционная способность вещества, можно сделать заключение, что реакция  $\text{DRPH}^{\bullet}$  с тригидроксibenзойными кислотами и их эфирами в апротонных неполярных растворителях (гексан, бензол), моделирующих липидные среды, будет протекать по механизму переноса атома водорода (НАТ), квантово-химическим дескриптором которого является прочность наиболее слабой  $\text{O-H}$  связи в молекуле антиоксиданта  $D_{\text{O-H}}$ .

При добавке в исследуемую систему даже небольшого количества  $\text{dmsol}$  наблюдается резкое увеличение реакционной способности фенольных кислот по отношению к  $\text{DRPH}^{\bullet}$  (рис. 3, а).

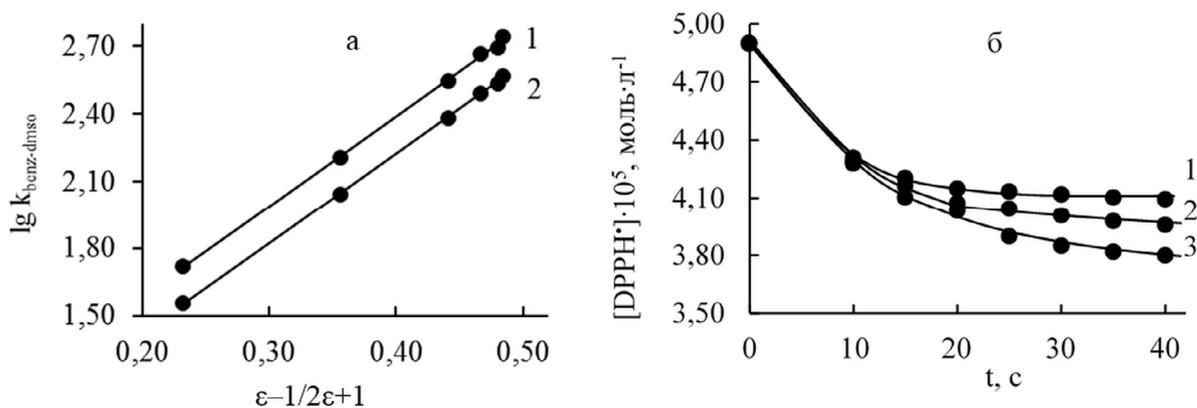
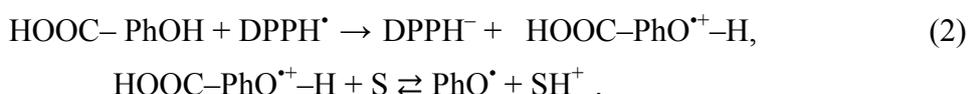


Рис. 3. а) Зависимость в координатах уравнения Лейдлера-Эйринга для реакции радикала  $\text{HOOC-PhOH}$  с  $\text{DRPH}^{\bullet}$  в смеси  $\text{benz-dmsol}$ : 1 – 3-пирогаллолкарбоновая кислота; 2 – сиреневая кислота; б) Влияние добавок солянокислого буфера с  $\text{pH}=1,5$  на кинетику расходования  $\text{DRPH}^{\bullet}$  в реакции с галловой кислотой ( $C=4,9 \cdot 10^{-5}$  моль·л $^{-1}$ ) в  $\text{dmsol}$ : 1 – 0 об.%; 2 – 30 об.%; 3 – 50 об.%.  $T=293 \pm 2$  К.

Это может быть связано как с образованием водородных связей между радикалом и молекулами растворителя (S), так и с увеличением диэлектрической проницаемости среды  $\epsilon$ . Установленная линейная регрессия в координатах уравнения Лейдлера-Эйринга [10] показывает (рис. 3, а), что скорость исследуемой реакции в бинарной смеси сильно зависит от  $\epsilon$  растворителя. Это указывает на то, что переходное состояние реакции является более полярным и легче сольватируется, чем исходные реагенты, что ускоряет протекание реакции. Можно полагать, что рост диэлектрической проницаемости среды способен изменять механизм реакции переноса атома Н на механизм переноса электрона с последующей потерей протона (Electron Transfer – Proton Transfer (ET–PT)). Образующийся катион-радикал обладает много большими кислотными свойствами, чем нейтральная молекула, поэтому в среде диполярного dmsо (с небольшими основными свойствами) способен очень быстро диссоциировать с образованием соответствующего радикала.



где ET – лимитирующая стадия переноса электрона от частицы антиоксиданта к радикалу; PT – быстрая стадия переноса протона от частицы антиоксиданта к молекуле растворителя.

Действительно, высокая чувствительность скорости реакции к полярности среды характерна для реакции с лимитирующей стадией (2) переноса электрона, что подтверждается отсутствием DIE (величина  $k_{\text{HOOC-PhOH}}/k_{\text{DOOC-PhOH}}$  близка к единице) в среде диметилсульфоксида (табл. 3) в отличие от бензола.

Таблица 3

Константы скоростей ( $k_{\text{dmsо}}$ ) реакции DPPH<sup>•</sup> с тригидроксибензойными кислотами, а также расчетные значения потенциалов ионизации их молекул ( $P_{\text{HOOC-PhOH}}$ ) в dmsо при T=293±2 К

Соединение	$k_{\text{dmsо}}, \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$	$k_{\text{dmsо}}/k_{\text{benz}}$	DIE	$P_{\text{HOOC-PhOH}}, \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$
<b>I</b>	$(9,9\pm 0,4)\cdot 10^2$	19	0,99	584
<b>II</b>	$(1,01\pm 0,04)\cdot 10^2$	> 100	1,15	623
<b>III</b>	$(7,5\pm 0,3)\cdot 10^2$	14	–	591
<b>IV</b>	$(4,92\pm 0,21)\cdot 10^2$	9	–	602
<b>V</b>	$(5,23\pm 0,21)\cdot 10^2$	9	0,99	599
<b>VI</b>	$(3,45\pm 0,14)\cdot 10^2$	10	1,05	604

Предложенный механизм ET–PT должен быть не чувствителен к изменению рН среды, что и подтверждается кинетикой реакции кислот с радикалом в dmsо с добавками солянокислого буфера (рН=1,5). Видно (рис. 3, б), что на начальном исследуемом участке скорость реакции практически не изменяется с уменьшением рН среды.

Квантово-химическим дескриптором, связанным с реализацией механизма ET–PT, является энтальпия переноса электрона от HOOC–PhOH, то есть его потенциал ионизации ( $P_{\text{HOOC-PhOH}}$ ). В табл. 3 представлены адиабатические потенциалы ионизации молекул гидроксibenзойных кислот:

$$P_{\text{HOOC-PhOH}} = H^0_{\text{HOOC-PhO}^{\bullet+}} - H^0_{\text{HOOC-PhOH}}$$

где  $H_H$  – стандартная энтальпия атома водорода (расчетное значение  $-1\,312,547837$  кДж·моль<sup>-1</sup> (dmsо));  $H_{\text{НООС-PhO}^+}^0$  – стандартная энтальпия (H) катион-радикала  $\text{НООС-PhO}^+$ .

Видно, что величина  $P_{\text{НООС-PhOH}}$  значительно снижается при переходе к полярному растворителю. Примечательно, что в диметилсульфоксиде, в отличие от бензола, наблюдается более тесная зависимость  $\ln k_{\text{dmsо}}$  с  $P_{\text{НООС-PhOH}}$ , а не с прочностью O–H связи фенольных кислот:

$$\ln k_{\text{dmsо}} = (41 \pm 3) - (59 \pm 5) \cdot 10^{-3} P_{\text{НООС-PhOH}},$$

$$n = 6; r = 0,986; r^2 = 0,972; F = 141; p < 0,00029$$

С ростом потенциала ионизации молекул  $\text{НООС-PhOH}$  их реакционная способность закономерно падает (рис. 2б), что может быть обусловлено, с точки зрения механизма ET–PT, замедлением переноса электрона с фенолкарбоновой кислоты на радикал.

Сравнивая АРА полигидроксibenзойных кислот в реакции с гидразильным радикалом, можно констатировать тот факт, что при переходе от бензола к диметилсульфоксиду механизм ET–PT начинает доминировать над НАТ, приводя к ускорению процесса ( $k_{\text{dmsо}}/k_{\text{benz}}$ ) на порядок и более (табл. 3). Причем в случае флороглюцинкарбоновой кислоты кинетический эффект растворителя наиболее выражен, поскольку в бензоле при  $T=293$  К реакция с DPPH\* практически не протекает, а в диметилсульфоксиде величина  $k_{\text{dmsо}}$  составляет порядка  $10^2$  л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>.

**Выводы.** Показано, что в апротонных средах с разной полярностью реакция радикала DPPH\* с молекулярными формами тригидроксibenзойных кислот протекает по механизму НАТ и ET–PT. Установленные однофакторные регрессионные зависимости структура – реакционная способность фенольных кислот позволят прогнозировать их поведение в органических субстратах (маслах, жирах, липидах), водных и водно-органических биологических системах с низким рН, где максимально подавлены процессы диссоциации фенольных соединений.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Перевозкина М.Г. Тестирование антиоксидантной активности полифункциональных соединений кинетическими методами [Текст]: монография / М.Г. Перевозкина. – Новосибирск: СибАК, 2014. – 240 с.
2. Marino T. On the Radical Scavenging Ability of Gallic Acid Toward OH and OOH Radicals. Reaction Mechanism and Rate Constants from the Density Functional Theory [Text] / T. Marino, A. Galano, N. Russo // J. Phys. Chem. B. – 2014. – Vol. 118, № 35. – P. 10380–10389.
3. Окислительный стресс: прооксиданты и антиоксиданты [Текст]: монография / Е.Б. Меньщикова, В.З. Ланкин, Н.К. Зенков и др. – М.: Слово, 2006. – 556 с.
4. Coumarin-Chalcone Hybrids as Peroxyl Radical Scavengers: Kinetics and Mechanisms [Text] / G. Mazzone [et al.] // Journal of Chemical Information and Modeling. – 2016. – Vol. 56, № 4. – P. 662–670.
5. Guardia J.J. A DFT study on the mechanism and kinetics of reactions of pterostilbene with hydroxyl and hydroperoxyl radicals [Text] / J.J. Guardia // Computational and Theoretical Chemistry. – 2016. – Vol. 1077. – P. 113–118.
6. Armarego W.L.F., Chai C.L.L. Purification of Laboratory Chemicals [Text] / W.L.F. Armarego, C.L.L. Chai – Burlington: Elsevier Science, 2003. – 608 p.
7. Kinetic Solvent Effects on Hydroxylic Hydrogen Atom Abstractions Are Independent of the Nature of the Abstracting Radical. Two Extreme Tests Using Vitamin E and Phenol [Text] / L. Valgimigli [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 1995. – Vol. 117, № 40. – P. 9966–9971.
8. Lee C., Yang W., Parr R.G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density [Text] / C. Lee, W. Yang, R.G. Parr // Phys. Rev. B. – 1988. – Vol. 37. – P. 785–789.

9. On the radical scavenging activity of isoflavones: thermodynamics of O–H bond cleavage [Text] // J. Lengyel [et al.] // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2013. – Vol.15. – P. 10895–10903.
10. Эмануэль Н.М. Роль среды в радикально-цепных реакциях окисления органических соединений [Текст]: монография / Н.М. Эмануэль, Г.Е. Заиков, З.К. Майзус. – М.: Наука, 1973. – 173 с.

Поступила в редакцию 11.12.2017 г.

#### SOLVENT'S NATURE INFLUENCE ON KINETICS AND MECHANISM OF REACTION OF TRIGYDROXYBENZOIC ACIDS WITH HYDRAZIL RADICAL

*N.I. Belaya, A.V. Belyj, G.A. Tikhonova*

Based on the experimentally determined kinetic, stoichiometric and activation parameters of the reaction of trihydroxybenzoic acids and their derivatives with the 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH<sup>•</sup>) radical, it is established that in nonpolar media (benzene) the reaction proceeds by the mechanism of Hydrogen Atom Transfer (HAT).

With the increase of the dielectric constant of aprotic solvent (dimethyl sulfoxide), the HAT mechanism changes to the faster ET-PT (Electron Transfer-Proton Transfer) mechanism of successive electron transfer to the radical, and then the proton transfer from the resulting phenol radical-cation to the solvent molecule. The ET-PT mechanism was confirmed by the absence of both the deuterium isotope effect and the influence of the medium pH on the reaction rate of the acids being studied with the hydrazyl radical.

**Keywords:** trihydroxybenzoic acids, 2,2'-diphenyl-1 picrylhydrazyl, antioxidant, antiradical activity, reaction mechanism

**Белая Наталья Ивановна**

кандидат химических наук, доцент;  
ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет», г. Донецк.  
83001, Донецк, ул. Университетская, 24,  
e-mail: nat.iv.belaya@gmail.com

**Belaya Natalya Ivanovna**

Candidate of Chemical Sciences, Docent;  
Donetsk National University, Donetsk

**Белый Александр Владимирович**

кандидат химических наук, доцент;  
ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет», г. Донецк.  
83001, Донецк, ул. Университетская, 24,  
e-mail: a.v.belyj@gmail.com

**Belyj Alexandr Vladimirovich**

Candidate of Chemical Sciences, Docent;  
Donetsk National University, Donetsk

**Тихонова Галина Анатольевна**

старший лаборант ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет», г. Донецк.  
83001, Донецк, ул. Университетская, 24,  
e-mail: tikhonovagala@ya.ru

**Tikhonova Galina Anatol'evna**

Senior laboratory assistant;  
Donetsk National University, Donetsk

УДК 546.78:541.8+546.02

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ИОННЫХ РАВНОВЕСИЙ В РАСТВОРАХ ДЕКАВОЛЬФРАМОИТТЕРБИАТ-АНИОНОВ

© 2017. В.В. Игнатьева, Л.В. Заславская

Методом рН-потенциометрического титрования исследовано взаимодействие в системе  $\text{YbW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} - \text{H}^+/\text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}$  ( $C_{\text{YbW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}} = 1 \times 10^{-3} \text{M}$ ); при помощи программы Clinr 2.1 подобрана модель, описывающая ионные равновесия при различных значениях кислотности. Рассчитаны логарифмы констант образования гетерополивольфрамоиттербиат-ионов и построены диаграммы распределения ионов в растворе. Определены области доминирования анионов и предложена схема, иллюстрирующая образование и переходы ионных форм в растворе.

**Ключевые слова:** гетерополивольфрамоиттербиат-анионы; моделирование; ионные равновесия; константы равновесия.

**Введение.** Стремительное развитие химии изо- и гетерополисоединений в последние десятилетия обусловлено новыми областями их практического применения, в том числе медицины: антивирусная активность, основанная на способности угнетать репликацию ретровирусов [1], создание наноматериалов, обладающих широким спектром электронных и магнитных свойств [2]; применение в качестве гомогенных и нанокластерных катализаторов; фотокаталитическая дезактивация воды [3].

Создание методик получения гетерополисоединений строго заданного состава по-прежнему является достаточно актуальным вопросом в химии полиоксометаллатов. Это, в свою очередь, сопряжено с рядом особенностей существования ионных равновесий в водных растворах, определяющихся кислотностью среды, концентрацией ионов и природой фонового электролита.

Целью данной работы являлось изучение ионных равновесий в водных растворах гетерополивольфрамоиттербиатов (ГПВИ), которое позволит определить области доминирования ионных форм, их максимальное содержание при заданных значениях кислотности, что в дальнейшем может быть использовано при разработке методик синтеза солей с анионами строго заданной стехиометрии.

**Методика эксперимента.** рН-потенциометрическое исследование ионных равновесий гетерополивольфрамоиттербиат-анионов проводилось в растворах с общей концентрацией  $C_{\text{YbW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}} = 1 \times 10^{-3} \text{M}$ , в диапазоне ионных сил  $I = 0,1 \div 1,2$ , задаваемых фоновым электролитом  $\text{NaNO}_3$ . Количество добавляемых при титровании кислоты и щелочи отвечало величинам  $Z_{\text{H}^+(\text{OH}^-)} = \frac{C_{\text{H}^+(\text{OH}^-)} \times V_{\text{H}^+(\text{OH}^-)}}{C_{\text{YbW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}} \times V_{\text{YbW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}}}$ , где  $C_{\text{H}^+}$  – общая концентрация ионов  $\text{H}^+$  и  $C_{\text{OH}^-}$  – концентрация ионов  $\text{OH}^-$  в растворе ( $\Delta Z_{\text{H}^+(\text{OH}^-)} = 0,08$ ).

Здесь рН-титрование осуществлялось при  $25 \pm 0,1$  °С с помощью иономера И-500. В качестве индикаторного электрода использовался стеклянный электрод, селективный к ионам  $\text{H}^+$  марки “ЭСЛ 63-07Ср”, вспомогательного – хлорсеребряный электрод  $\text{Ag} | \text{AgCl}, \text{KCl}$  марки “ЭВЛ-1МЗ”.

При осуществлении синтеза исходного ГПВИ и дальнейшем исследовании использовались водные растворы  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  (х. ч.);  $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$  (х. ч.);  $\text{HNO}_3$  (х. ч.);  $\text{NaOH}$

(х. ч.);  $\text{NaNO}_3$  (х. ч.), приготовленные растворением в дистиллированной воде, очищенной от  $\text{CO}_2$  (ГОСТ 4517-87). Стандартизация растворов проводилась методами количественного анализа:

– ортовольфрамат-анионы – действием азотной кислоты (осаждение вольфрама в виде гидратированного желтого оксида) и прокаливанием при  $750^\circ\text{C}$  до гравиметрической формы  $\text{WO}_3$  (погрешность определения  $\pm 0,5\%$ );

– катионы иттербия (+3) – осаждением в виде оксалатов и прокаливанием при  $900^\circ\text{C}$  до гравиметрической формы  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  (погрешность определения  $\pm 0,5\%$ );

– азотная кислота (индикатор метиловый красный) и гидроксид натрия (индикатор фенолфталеин) – методом кислотно-основного титрования (установочные вещества  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  и стандартный раствор  $\text{HNO}_3$ ; погрешность определения  $\pm 0,8\%$ ).

Исходный раствор ГПВИ синтезировали по методике, приведенной в работе [4]: к раствору ортовольфрамата натрия добавляли раствор азотной кислоты в количестве, отвечающем стехиометрии образования  $\text{YbW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$ :

$$n_{\text{H}^+} = \frac{C_{\text{H}^+} \times V_{\text{H}^+}}{C_{\text{WO}_4^{2-}} \times V_{\text{WO}_4^{2-}}} = 0,8,$$

затем при интенсивном перемешивании небольшими порциями приливали раствор нитрата иттербия (+3) до мольного соотношения:  $n_{\text{Yb}^{3+}} : n_{\text{WO}_4^{2-}} = 1:10$ . Полученный раствор выдерживался не менее 24 часов для установления состояния, близкого к равновесному, в качестве контроля использовали величину рН раствора.

Создание моделей, иллюстрирующих ионные переходы в растворе ГПВИ по зависимости состав–свойство, осуществляли при помощи компьютерной программы *Clinp 2.1*, разработанной сотрудниками Харьковского национального университета [5]. В основе построения моделей лежат зависимости величин свойств системы в равновесных условиях от начального состава:

$$A_{kl} = f(n_k, \lambda_l),$$

где  $A_{kl}$  – измеряемое свойство равновесной системы, которым в данном исследовании выступала величина  $10^{-\text{pH}}$ ;  $k$  – номер исследуемой реакционной смеси,  $1 \leq k \leq N$ ,  $N$  – количество изученных смесей;  $\lambda$  – аналитическая позиция;  $l$  – ее номер,  $1 \leq l \leq \Lambda$ ,  $\Lambda$  – общее число аналитических позиций.

Решение задачи создания физико-химической модели осуществляется на двух стадиях: структурная и параметрическая идентификации модели.

Структурная идентификация модели подразумевает определение функции  $f$ , которая задается при помощи трех групп уравнений:

– уравнение связи  $A_{kl}$  с равновесным составом:

$$A_{kl} = \sum_{i=1}^Z \alpha_{il} [L_i]_k,$$

где  $L_i$  – реагенты;  $Z$  – их количество;  $\alpha_{il}$  – подлежащий определению фактор интенсивности реагента  $L_i$  для аналитической позиции  $\lambda_l$ ; величины в квадратных скобках – это равновесные концентрации;

– уравнение материального баланса:

$$\sum_{j=1}^Y \nu_{ij} B_j = L_i,$$

где  $B_j$  – подмножество реагентов, называемое независимыми компонентами;  $\nu_{ij}$  – стехиометрические коэффициенты;

– уравнение закона действия масс, в котором при исследовании комплексобразования в растворах используется метод постоянной ионной силы:

$$[L_i] = 10^{\lg \beta_i + \sum_{j=1}^Y \nu_{ij} \lg [B_j]}$$

где  $\beta_i$  – концентрационная константа устойчивости ионной формы  $L_i$  ( $i = 1, 2, \dots, Z$ ).

Параметрическая идентификация позволяет находить такие значения неизвестных параметров, которые обеспечивают согласие рассчитанных по модели величин  $\hat{A}_{kl}$  с экспериментальными. При этом определяется стехиометрический состав химических форм и неизвестные константы устойчивости. Решение задач данного этапа основано на минимизации критериальной функции (CF):

$$\min U_{(\beta, \alpha)} = \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^L F(w_{kl} \cdot \Delta_{kl}),$$

где  $w_{kl}$  – статистический вес измерения величины  $A_{kl}$ ;  $F$  – некоторая функция;  $\Delta_{kl} = \hat{A}_{kl} - A_{kl}$  – невязка между вычисленной и измеренной величинами свойств равновесной системы; параметры  $\beta_i$  и  $\alpha_{il}$  определяют как величины, обращающие CF в минимум.

Таким образом, в качестве критериев адекватности на промежуточных этапах моделирования используются разница в значениях экспериментальных и теоретических величин рН ( $\Delta$ рН), которая не должна была превышать 0,15 ед. и величина CF.

Основным параметром адекватности модели является  $\chi^2$ -критерий, для которого экспериментальное значение не должно превышать теоретически рассчитанное при заданном уровне значимости (0,05 – 5%-ная точка распределения  $\chi^2$ ):  $\chi_{\text{экс}}^2 = s_0^2 \cdot f < \chi_f^2(0,05)$ , где ( $s_0^2$  – остаточная дисперсия – параметр, рассчитываемый из взвешенных невязок  $\xi_{lk}$  для  $f$  степеней свободы).

Статистический аппарат программы Clinp 2.1 позволяет оценить погрешности проведенных вычислений (расчет оценочных дисперсий  $S^2$  и их ковариаций) и определить избыточность предложенных математических моделей. Последнее осуществляется при анализе матрицы Якоби: при условии, что отношение минимального члена матрицы к максимальному не превышает  $1 \cdot 10^{-4} \div 1 \cdot 10^{-6}$  – математическая модель избыточной не является.

**Анализ результатов.** Полученные в результате рН-потенциометрического титрования зависимости рН от  $Z_{\text{H}^+(\text{OH}^-)}$  имеют общий характер при различных значениях ионной силы, ограничиваются областями гетерогенности ( $Z_{\text{OH}^-} > 3,97$  и  $Z_{\text{H}^+} > 5,68$ ) и характеризуются неявно выраженными скачками (рис. 1). Для определения последних были построены дифференциальные зависимости  $\Delta$ рН/ $Z_{\text{H}^+(\text{OH}^-)}$  от  $Z_{\text{H}^+(\text{OH}^-)}$  и установлены значения  $Z_{\text{H}^+(\text{OH}^-)} : Z_{\text{OH}^-} = 3,73$  и  $Z_{\text{H}^+} = 1,48; 2,47; 3,12$  для системы с ионной силой  $I = 0,1$  (рис. 1 а), а также  $Z_{\text{OH}^-} = 3,22$  и  $Z_{\text{H}^+} = 1,48; 3,12; 4,12$  для  $I = 1,2$  (рис. 1, б).

Близкие значения скачков на кривых титрования позволили сделать предположение о протекании подобных процессов в исследуемых растворах, при этом незначительные отклонения в величинах  $\Delta$ рН/ $Z_{\text{H}^+(\text{OH}^-)}$ , свидетельствуют о различном количественном содержании гетерополианионных форм в растворах. Таким образом, для создания модели, иллюстрирующей равновесные переходы в растворах ГПВИ, использовали экспериментальные данные для системы  $C_{\text{YbW}_{10}\text{O}_{36}} = 1 \times 10^{-3}$  М и величиной ионной силой  $I = 1,2$ .

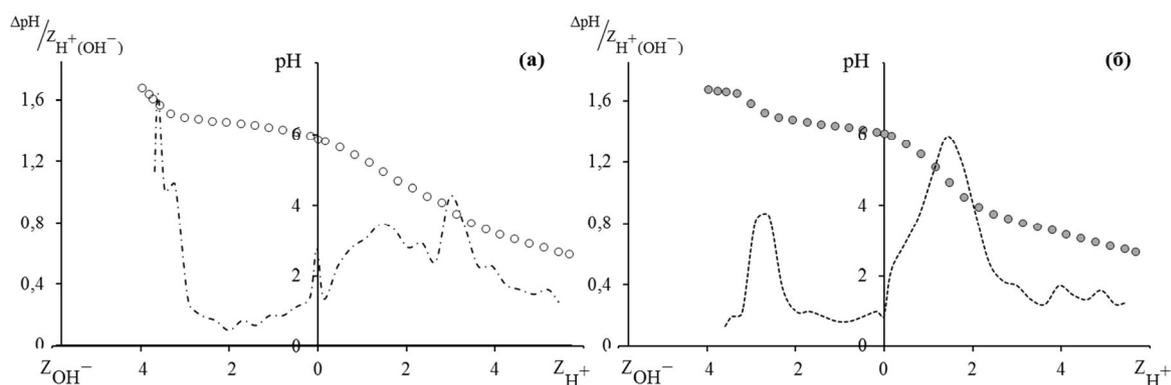
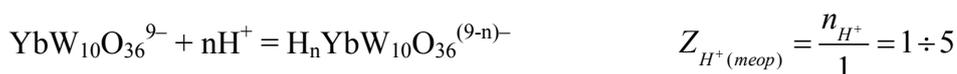


Рис. 1. Кривые потенциметрического титрования раствора  $YbW_{10}O_{36}^{9-}$  ( $C_{YbW_{10}O_{36}^{9-}} = 1 \times 10^{-3} M$ ; фоновый электролит  $NaNO_3$ ) (точки – эксперимент; кривые – расчет): (а) ;  $I=0,1$ ; (б) ;  $I=1,2$ .

Определенные точки эквивалентности и литературные данные [6] позволили предположить протекание процессов протонирования исходного  $YbW_{10}O_{36}^{9-}$  в кислотном диапазоне титрования, которые могут быть описаны схемой:



Набор уравнений реакций образования  $H_n YbW_{10}O_{36}^{(9-n)-}$  использовался в качестве стартовой модели 1 при моделировании равновесных процессов. На рис. 2 отражено поведение  $YbW_{10}O_{36}^{9-}$  в кислых и щелочных растворах ( $C_{YbW_{10}O_{36}^{9-}} = 1 \times 10^{-3} M$  фоновый электролит  $NaNO_3$ ;  $I=1,2$ ) (точки – эксперимент; кривые – расчет): (а) – модель 1 ( $CF=758,32$ ;  $\chi^2_{эксп.} = 2261,76 > \chi^2_{f. \alpha=0,05} = 138,81$ ); (б) – модель 2 ( $CF=538,51$ ;  $\chi^2_{эксп.} = 1140,60 > \chi^2_{f. \alpha=0,05} = 138,81$ ); (в) – модель 3 ( $CF=431,47$ ;  $\chi^2_{эксп.} = 745,40 > \chi^2_{f. \alpha=0,05} = 136,59$ ); (г) – модель 4 ( $CF=165,91$ ;  $\chi^2_{эксп.} = 124,99 < \chi^2_{f. \alpha=0,05} = 135,47$ ).

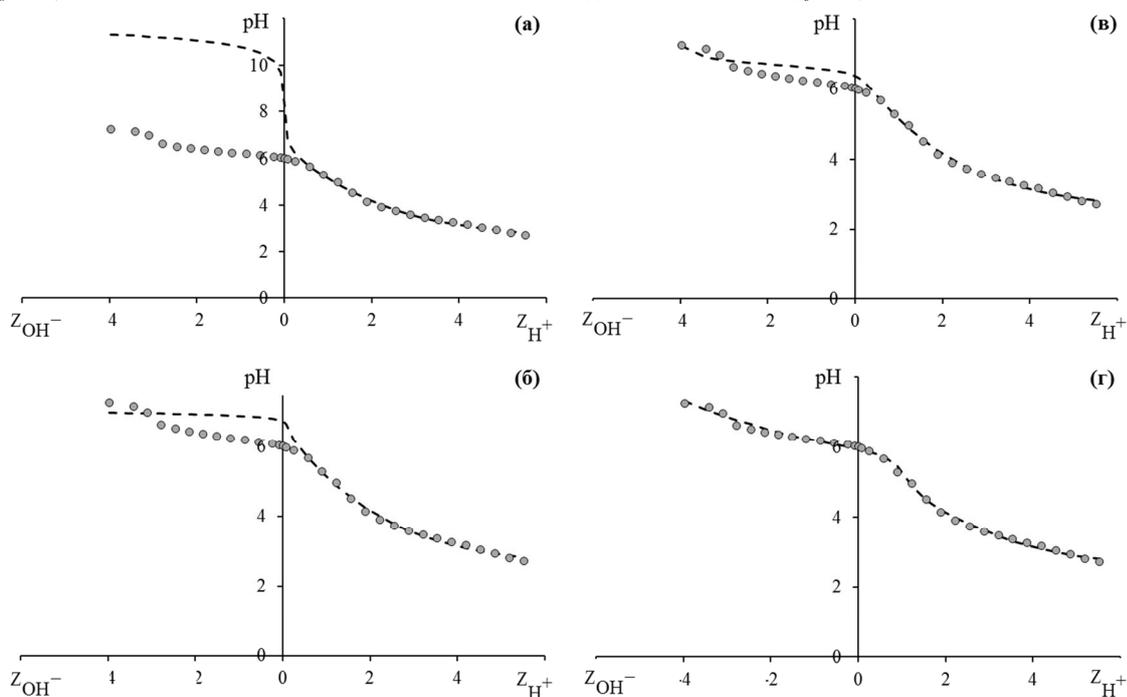
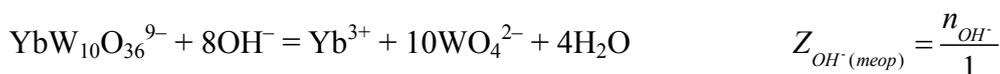


Рис. 2

Полученные при расчете данные свидетельствуют об адекватности используемой модели для описания процессов в кислой области исследований, так как разница в значениях  $pH_{теор.}$  и  $pH_{эспер.}$  не превышала 0,15 ед. в диапазоне  $Z_{H^+} = 0,58-5,68$  (рис. 2, а).

В тоже время анализ матрицы Якоби показал, что модель избыточна и в растворе не происходит образование аниона  $H_5YbW_{10}O_{36}^{4-}$ . Также величина критериальной функции имеет достаточно большое значение  $CF = 758,32$ , а критерий  $\chi^2_{эксп.} = 2261,76$  значительно превышает теоретическое значение  $\chi^2_{f, \alpha=0,05} = 138,81$ , величина  $\Delta pH$  во всем щелочном диапазоне составляет более 0,15 ед. и достигает максимального значения 4,1 ед.

Модель 1 являлась неприемлемой для щелочной области и требовала уточнения. Наличие гетерогенной области при  $Z_{OH^-} > 3,97$  позволило сделать предположение о полном разрушении исходного ГПВИ до  $WO_4^{2-}$  и  $Yb^{3+}$  и образование в растворе труднорастворимого ортовольфрамата иттербия. Данный процесс может быть представлен схемой:

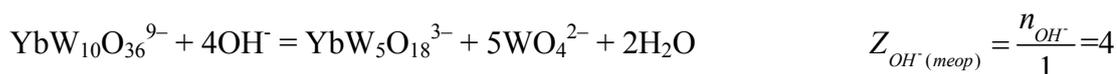


При использовании данного уравнения, стартовая модель 1 была расширена до модели 2, расчет по которой позволил отметить улучшение статистических параметров:  $CF = 538,51$  и  $\chi^2_{эксп.} = 1\,140,60$ , а также уменьшение разницы величин  $pH_{эксп.}$  и  $pH_{теор.}$  (рис. 2, б). При этом следует отметить, что начиная с  $Z_{H^+} = 0,33$  и во всем щелочном диапазоне значение  $\Delta pH$  превышало допустимую величину в 0,15 ед. и принимало значения до 0,73 ед. Таким образом, модель 2 не полностью описывала равновесные процессы в исследуемом растворе и требовала дальнейшего уточнения.

Несоответствие экспериментальных и вычисленных  $pH$  при небольших значениях  $Z_{H^+}$  можно было бы объяснить образованием изополивольфрамат-анионов:  $W_7O_{24}^{6-}$ ;  $W_{12}O_{40}(OH)_2^{10-}$ . Однако, совместное присутствие катионов иттербия (+3) и данных изополивольфрамат-анионов обуславливало бы образование труднорастворимых соединений, что не характерно для данной системы, так как данная область титрования является гомогенной.

Таким образом, следовало рассмотреть возможность образования гетерополианионов другого состава, в которых гетероатомом также выступает катион  $Yb^{3+}$ . Анализ литературных данных позволяет предположить образование анионов состава  $YbW_5O_{18}^{3-}$ , предложенных для растворов эрбия [4] и гольмия [6]. Существование полиоксометаллатных соединений, содержащих в качестве структурных единиц замещенные гетерополианионы типа  $[XW_5O_{18}]^{3-}$ , подтверждено синтезом соединений с гетероатомами циркония [7], титана [8], олова [9].

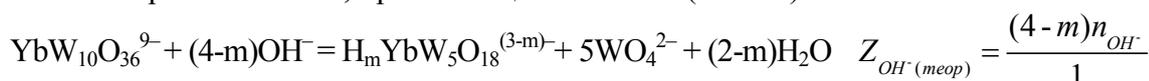
Образование  $YbW_5O_{18}^{3-}$  протекает по приведенной схеме, для которой величина  $Z_{OH^- (теор)}$  приблизительно равна установленному значению скачка на кривой  $pH$ -титрования  $Z_{OH^-} = 3,22$ :



Расчет по модели 3, включающей модель 2 и процесс образования  $YbW_5O_{18}^{3-}$ , значительно улучшил статистические характеристики предложенной модели:  $CF=431,47$ ;  $\chi^2_{эксп.}=745,40 > \chi^2_{f, \alpha=0,05} = 136,59$ . Тем не менее, разница в величинах  $pH_{эксп.}$  и  $pH_{теор.}$  составляет от 0,18 до 0,40 ед. практически во всем щелочном диапазоне (рис. 2, в).

При условии, что в растворе образуются анионы  $YbW_5O_{18}^{3-}$  целесообразным являлось рассмотрение возможности процессов образования протонированных форм

данного гетерополианиона, протекающих по схеме ( $m=0\div 3$ ):



Поочередно добавление в модель 3 в различной степени протонированных частиц  $\text{H}_m\text{YbW}_5\text{O}_{18}^{(3-m)-}$  и сравнение полученных статистических характеристик позволило определить модель 4, как наиболее адекватно описывающую процессы в растворе ГПВИ. Данная модель включала образование апротонного и дипротонированного пентавольфрамоиттербиат-анионов. При этом наблюдалось уменьшение критериальной функции  $\text{CF}=165,91$  и величины  $\chi^2_{\text{эксп.}}=124,99$ , которая принимала значение меньше теоретического  $\chi^2_{f, \alpha=0.05}=135,47$ , что свидетельствовало об адекватности предложенной модели. Следует также отметить, что разница  $\Delta\text{pH}$  не превышала 0,15 ед во всем исследуемом диапазоне (рис. 2г).

Таким образом, полученная модель 4 включала в себя образование двух типов протонированных гетерополианионов  $\text{H}_n\text{YbW}_{10}\text{O}_{36}^{(9-n)-}$  ( $n = 1\div 4$ ) и  $\text{H}_m\text{YbW}_5\text{O}_{18}^{(3-m)-}$  ( $m = 0; 2$ ), а также процесс разрушения ГПВИ до мономерных ионов  $\text{Yb}^{3+}$  и  $\text{WO}_4^{2-}$ .

Данная модель 4 была определена как «базовая» и далее использовалась для моделирования ионных равновесий в растворах с различными ионными силами. Анализ матрицы Якоби использовался для оценивания избыточности моделей и внесения необходимых корректив, касающихся образования в растворах высокопротонированных анионов  $\text{H}_4\text{YbW}_{10}\text{O}_{36}^{5-}$ . Полученные величины концентрационных констант для процессов, протекающих в растворах ГПВИ приведены в табл. 1.

Таблица 1

Значения логарифмов концентрационных констант ( $\lg K_C$ ) процессов, протекающих в системе  $\text{YbW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$  при  $C_{\text{YbW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}}=1 \times 10^{-3}\text{M}$  (фоновый электролит  $\text{NaNO}_3$ ) и величины остаточных дисперсий ( $S^2$ )

№	Процесс	$\lg K_C (S^2)$			
		I=0,1	I=0,2	I=0,3	I=0,4
1.	$\text{YbW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{HYbW}_{10}\text{O}_{36}^{8-}$	5,67 ( $6,8 \cdot 10^{-3}$ )	5,93 ( $3,5 \cdot 10^{-3}$ )	5,87 ( $6,6 \cdot 10^{-3}$ )	5,90 ( $3,8 \cdot 10^{-3}$ )
		I=0,5	I=0,8	I=1,0	I=1,2
		5,84 ( $2,7 \cdot 10^{-3}$ )	6,16 ( $9,1 \cdot 10^{-3}$ )	5,93 ( $1,0 \cdot 10^{-2}$ )	6,10 ( $9,8 \cdot 10^{-3}$ )
		I=0,1	I=0,2	I=0,3	I=0,4
2.	$\text{YbW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{YbW}_{10}\text{O}_{36}^{7-}$	10,39 ( $3,3 \cdot 10^{-3}$ )	10,53 ( $2,3 \cdot 10^{-3}$ )	10,31 ( $4,4 \cdot 10^{-3}$ )	10,30 ( $2,9 \cdot 10^{-3}$ )
		I=0,5	I=0,8	I=1,0	I=1,2
		9,97 ( $2,0 \cdot 10^{-3}$ )	10,47 ( $6,6 \cdot 10^{-3}$ )	10,18 ( $8,0 \cdot 10^{-3}$ )	10,32 ( $7,4 \cdot 10^{-3}$ )
		I=0,1	I=0,2	I=0,3	I=0,4
3.	$\text{YbW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + 3\text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_3\text{YbW}_{10}\text{O}_{36}^{6-}$	14,63 ( $4,7 \cdot 10^{-3}$ )	14,80 ( $3,7 \cdot 10^{-3}$ )	14,21 ( $6,5 \cdot 10^{-3}$ )	14,40 ( $5,0 \cdot 10^{-3}$ )
		I=0,5	I=0,8	I=1,0	I=1,2
		13,23 ( $8,0 \cdot 10^{-3}$ )	14,26 ( $1,2 \cdot 10^{-2}$ )	13,03 ( $1,7 \cdot 10^{-2}$ )	13,98 ( $1,5 \cdot 10^{-2}$ )
		I=0,1	I=0,2	I=0,3	I=0,4
4.	$\text{YbW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + 4\text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_4\text{YbW}_{10}\text{O}_{36}^{5-}$	–	17,79 ( $4,4 \cdot 10^{-3}$ )	–	17,29 ( $6,6 \cdot 10^{-3}$ )
		I=0,5	I=0,8	I=1,0	I=1,2
		15,39 ( $6,8 \cdot 10^{-2}$ )	17,06 ( $1,3 \cdot 10^{-2}$ )	–	16,17 ( $8,5 \cdot 10^{-2}$ )

Табл. 1 (продолжение)

5.	$\text{YbW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + 2\text{OH}^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{YbW}_5\text{O}_{18}^{7-} + 5\text{WO}_4^{2-}$	I=0,1	I=0,2	I=0,3	I=0,4
		-12,27 ( $5,5 \cdot 10^{-3}$ )	-12,54 ( $3,9 \cdot 10^{-3}$ )	-12,13 ( $6,2 \cdot 10^{-3}$ )	-12,47 ( $3,9 \cdot 10^{-3}$ )
		I=0,5	I=0,8	I=1,0	I=1,2
6.	$\text{YbW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + 4\text{OH}^- \leftrightarrow \text{YbW}_5\text{O}_{18}^{3-} + 5\text{WO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	I=0,1	I=0,2	I=0,3	I=0,4
		-25,27 ( $4,6 \cdot 10^{-3}$ )	-25,64 ( $3,8 \cdot 10^{-3}$ )	-25,40 ( $6,0 \cdot 10^{-3}$ )	-25,81 ( $3,5 \cdot 10^{-3}$ )
		I=0,5	I=0,8	I=1,0	I=1,2
7.	$\text{YbW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + 8\text{OH}^- \leftrightarrow \text{Yb}^{3+} + 10\text{WO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$	I=0,1	I=0,2	I=0,3	I=0,4
		-57,16 ( $8,3 \cdot 10^{-1}$ )	-57,32 ( $3,0 \cdot 10^{-1}$ )	-56,15 ( $2,1 \cdot 10^{-1}$ )	-57,27 ( $2,1 \cdot 10^{-1}$ )
		I=0,5	I=0,8	I=1,0	I=1,2
		-54,62 ( $3,0 \cdot 10^{-2}$ )	-56,16 ( $1,8 \cdot 10^{-1}$ )	-55,71 ( $2,7 \cdot 10^{-1}$ )	-56,39 ( $1,9 \cdot 10^{-1}$ )

Используя вычисленные в результате моделирования значения концентрационных констант (табл. 1), рассчитаны равновесные концентрации комплексных анионов в растворе и построены диаграммы распределения ионных форм. Для сравнения приведены зависимости мольного содержания ионов от величины  $Z_{\text{H}^+(\text{OH}^-)}$  для систем с ионными силами  $I = 0,1$  и  $I = 1,2$  (рис. 3).

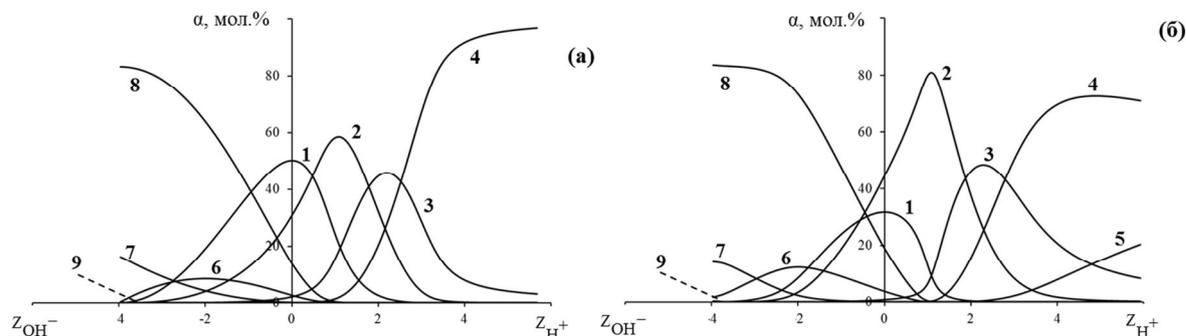


Рис. 3. Диаграмма распределения ионов в растворе  $\text{YbW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$  ( $C_{\text{YbW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}} = 1 \times 10^{-3} \text{M}$ ; фоновый электролит  $\text{NaNO}_3$ ) (а) ионная сила  $I = 0,1$ ; (б) ионная сила  $I = 1,2$ : 1 –  $\text{YbW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$ ; 2 –  $\text{HYbW}_{10}\text{O}_{36}^{8-}$ ; 3 –  $\text{H}_2\text{YbW}_{10}\text{O}_{36}^{7-}$ ; 4 –  $\text{H}_3\text{YbW}_{10}\text{O}_{36}^{6-}$ ; 5 –  $\text{H}_4\text{YbW}_{10}\text{O}_{36}^{5-}$ ; 6 –  $\text{H}_2\text{YbW}_5\text{O}_{18}^{3-}$ ; 7 –  $\text{YbW}_5\text{O}_{18}^{3-}$ ; 8 –  $\text{WO}_4^{2-}$ ; 9 –  $\text{Yb}^{3+}$ .

Анализ диаграмм распределения указывает на пошаговое протонирование исходного  $\text{YbW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$  в кислой области, при этом максимальное содержание различных ионных форм практически соответствуют теоретически рассчитанными  $Z_{\text{H}^+}$  их образования, незначительные отклонения могут быть объяснены параллельным протеканием процессов образования  $\text{H}_n\text{YbW}_{10}\text{O}_{36}^{(9-n)-}$  ( $n = 1 \div 4$ ).

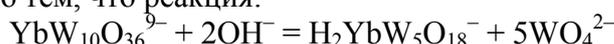
В наибольших количествах в исследуемых системах образуются анионы  $\text{HYbW}_{10}\text{O}_{36}^{8-}$  и  $\text{H}_3\text{YbW}_{10}\text{O}_{36}^{6-}$ , содержание которых приблизительно составляет 59 % и 96 % для раствора с  $I = 0,1$ , а также 81 % и 73 % для  $I = 1,2$  (табл. 2), что соответствует величинам перегибов на кривых рН-титрования:  $Z_{\text{H}^+} = 1,48$  и  $3,12$ .

Таблица 2

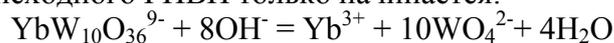
Максимальное содержание ГПВИ ( $C_{YbW_{10}O_{36}^{9-}} = 1 \times 10^{-3} M$ ) и значения  $Z_{H^+ (OH^-)}$ 

I = 0,1			I = 1,2		
ион	$\alpha$ , мол. %	$Z_{H^+}$	ион	$\alpha$ , мол. %	$Z_{H^+}$
$YbW_{10}O_{36}^{9-}$	50,10	0	$YbW_{10}O_{36}^{9-}$	31,78	0
$HYbW_{10}O_{36}^{8-}$	58,67	1,07	$HYbW_{10}O_{36}^{8-}$	80,94	1,07
$H_2YbW_{10}O_{36}^{7-}$	45,82	2,22	$H_2YbW_{10}O_{36}^{7-}$	48,43	2,30
$H_3YbW_{10}O_{36}^{6-}$	97,37	6,26	$H_3YbW_{10}O_{36}^{6-}$	72,60	4,86
ион	$\alpha$ , мол. %	$Z_{OH^-}$	ион	$\alpha$ , мол. %	$Z_{OH^-}$
$YbW_5O_{18}^{3-}$	16,35	3,97	$YbW_5O_{18}^{3-}$	14,54	3,97
$H_2YbW_5O_{18}^-$	8,76	1,98	$H_2YbW_5O_{18}^-$	12,25	2,51
$WO_4^{2-}$	83,26	4,13	$WO_4^{2-}$	83,29	3,97
$Yb^{3+}$	0,35	4,13	$Yb^{3+}$	0,39	3,97

В щелочной области образуются  $H_2YbW_5O_{18}^-$  и  $YbW_5O_{18}^{3-}$ , максимальное содержание которых составляет приблизительно 16 % и 9 % для  $I = 0,1$  и 15 % и 12 % для  $I = 1,2$ . На диаграмме распределения (рис. 3) можно выделить две области: с резким увеличением мольной доли  $WO_4^{2-}$  – до  $Z_{OH^-} \approx 3,8$  и более плавным до  $Z_{OH^-} = 4,13$ . Это может быть объяснено тем, что реакция:



в щелочном диапазоне до  $Z_{OH^-} = 3,8$  протекает практически в полной мере, тогда как процесс разрушения исходного ГПВИ только начинается:



Наличие при  $Z_{H^+} = 0$  не только основного иона  $YbW_{10}O_{36}^{9-}$ , но и анионов  $HYbW_{10}O_{36}^{8-}$ ,  $H_2YbW_{10}O_{36}^{7-}$  и  $H_2YbW_5O_{18}^-$  в достаточно больших количествах (табл. 3) свидетельствует о протекании процессов:

– гидролиза исходного ГПВИ:



– гидролиза с деполимеризацией ГПВИ:

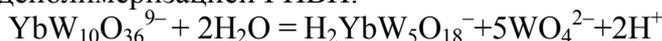


Таблица 3

Мольное содержание ионов в растворах ГПВИ ( $C_{YbW_{10}O_{36}^{9-}} = 1 \times 10^{-3} M$ ) при  $Z_{H^+ (OH^-)} = 0$ 

I = 0,1		I = 1,2	
Ион	$\alpha$ , мол. %	Ион	$\alpha$ , мол. %
$YbW_{10}O_{36}^{9-}$	50,10	$YbW_{10}O_{36}^{9-}$	31,78
$HYbW_{10}O_{36}^{8-}$	30,93	$HYbW_{10}O_{36}^{8-}$	44,57
$H_2YbW_{10}O_{36}^{7-}$	2,11	$H_2YbW_{10}O_{36}^{7-}$	0,82
$H_2YbW_5O_{18}^-$	2,70	$H_2YbW_5O_{18}^-$	3,82
$YbW_5O_{18}^{3-}$	0,16	$YbW_5O_{18}^{3-}$	0,06
$WO_4^{2-}$	13,94	$WO_4^{2-}$	18,94

Следует отметить, что в растворе с большей ионной силой уменьшается содержание исходного  $YbW_{10}O_{36}^{9-}$  (табл. 3) и, наряду с этим, увеличивается содержание анионов  $HYbW_{10}O_{36}^{8-}$  и  $H_2YbW_{10}O_{36}^{7-}$ , а так же аниона  $H_2YbW_5O_{18}^-$  (табл. 2).

Подобные изменения содержания анионов как в начальной точке титрования, так при максимальном количестве в растворе, свидетельствует об усилении процессов гидролиза и деполимеризации аниона  $YbW_{10}O_{36}^{9-}$  при больших концентрациях фонового электролита  $NaNO_3$ .

Таким образом, анализ полученных диаграмм распределения позволил предложить схему ионных переходов в растворах ГПВИ (рис. 4). Согласно данной схеме начально образуется анион  $W_6O_{20}(OH)_2^{6-}$ , имеющий октаэдрическое вольфрам-кислородное окружение и образующий лакунарные лиганды  $W_5O_{18}^{6-}$ . Добавление катионов  $Yb^{3+}$  приводит к образованию  $YbW_5O_{18}^{3-}$  и его дальнейшему протонированию. Декавольфрамоиттербиат-ионы образуются из  $H_m YbW_5O_{18}^{(3-m)-}$ ,  $Yb^{3+}$  и  $W_6O_{20}(OH)_2^{6-}$  и далее протонируются по последовательно-параллельным схемам.

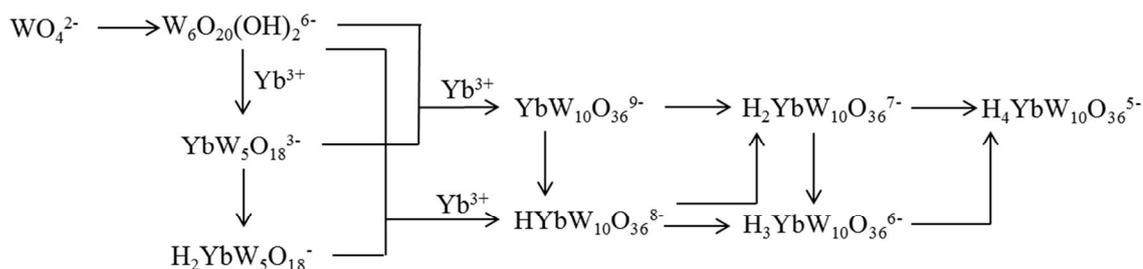


Рис. 4. Схема ионных переходов в растворах ГПВИ ( $C_{YbW_{10}O_{36}^9} = 1 \times 10^{-3} M$ )

**Выводы.** Используя данные рН-потенциометрического титрования растворов  $YbW_{10}O_{36}^{9-}$  с концентрацией  $C_{YbW_{10}O_{36}^9} = 1 \times 10^{-3} M$  ( $I = 0,1-1,2$ ; фоновый электролит  $NaNO_3$ ) проведено математическое моделирование равновесных процессов, протекающих в растворах в кислотном и щелочном диапазонах. На основании полученных констант равновесия построены диаграммы распределения ГПВИ и определены области их максимального содержания.

Анализ диаграмм распределения позволил определить, что в кислой области происходит образование протонированных анионов  $H_n YbW_{10}O_{36}^{(9-n)-}$  ( $n = 1 \div 4$ ), а в щелочной –  $H_m YbW_5O_{18}^{(3-m)-}$  ( $m = 0; 2$ ), данные процессы протекают по последовательно-параллельным реакциям. В результате проведенных исследований предложена схема ионных переходов в растворах гетерополивольфрамоиттербиат-анионов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pope M.T. Polyoxometalates: from platonic solids to anti-retroviral activity / M.T. Pope, A. Muller. – Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1994. – 412 p.
2. Yamase T. Polyoxometalate chemistry for nano-composite design / T. Yamase, M.T. Pope. – New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2004. – 232 p.
3. Pope M.T. Polyoxometalate chemistry from topology via self-assembly to applications / M.T. Pope, Achim Muller. – New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2002. – 423 p.
4. Изучение образования гетерополивольфрамоиттербиат-анионов лантанидов иттревой подгруппы / Т.И. Банникова, В.И. Кривобок, Г.М. Розанцев и др. // Журнал неорганической химии. – 1988. – Т. 33., № 6. – С. 1460–1465.
5. Холин Ю.В. Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхности модифицированных кремнезёмов: содержательные модели, математические методы и их приложения / Ю.В. Холин – Харьков: Фолио, 2000. – 288 с.
6. Кривобок В.И. Таллиевые соли гетерополивольфрамоиттербиат-анионов гольмия / В.И. Кривобок, Т.И. Пупейко, Г.М. Розанцев // Журнал неорганической химии. – 1986. – Т. 31, № 10. – С. 2567–2572.
7. Synthesis and reactivity of the methoxozirconium pentatungstate  $(nBu_4N)_6[\{\mu-MeO\}ZrW_5O_{18}\}_2]$ : Insights into proton-transfer reactions, solution dynamics, and assembly of  $\{ZrW_5O_{18}\}_2$ -building blocks / R. John Errington, Sagar S. Petkar, Paul S. Middleton et al. // Journal of the American Chemical Society. – 2007. – Vol. 129 (40). – P. 12181–12196.

8. Non-aqueous synthetic methodology for TiW5 polyoxometalates: protonolysis of  $[(\text{MeO})\text{TiW}_5\text{O}_{18}]^{3-}$  with alcohols, water and phenols / R. John Errington, Sagar S. Petkar, Paul S. Middleton et al. // Dalton Transactions. – 2007. – Vol. 44. – P. 5211–5222.
9. An Alkoxido-Tin-Substituted Polyoxometalate  $[(\text{MeO})\text{SnW}_5\text{O}_{18}]^{3-}$ : The First Member of a New Family of Reactive  $\{\text{SnW}_5\}$  Lindqvist-Type Anions / Kandasamy, B., Wills, C., McFarlane, W. et al. // Chemistry European Journal. – 2012. – Vol. 18. – P. 59–62.

Поступила в редакцию 15.12.2017 г.

## MODELLING OF IONIC EQUILIBRIA IN DECATUNGSTOYTTERBIATE-ANIONS SOLUTIONS

V.V. Ignatyeva, L.V. Zaslavskaya

The interaction in the  $\text{YbW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} - \text{H}^+/\text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}$  ( $C_{\text{YbW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}} = 1 \times 10^{-3} \text{M}$ ) system was studied by the pH-potentiometric titration. A model describing ionic equilibria for different acidity values was selected using the program Clinp 2.1. The logarithms of the formation constants of heteropolytungstoytterbate-ions were calculated and the ionic distribution diagrams in solution were constructed. Domination areas of anions were determined and a scheme that illustrates the formation and transitions of ionic forms in solution was provided.

**Keywords:** heteropolytungstoytterbate-anions; modelling; ionic equilibria; equilibrium constants.

### Игнатъева Виктория Владимировна

кандидат химических наук;  
Донецкий национальный медицинский университет им. М. Горького, г. Донецк, доцент кафедры фармацевтической и медицинской химии; пр. Ильича 16, Донецк, 83003.  
ignatyevavictoriya@gmail.com  
+380713302985

### Ignatyeva Victoria V.

Candidate of Chemical Sciences;  
M. Gorky Donetsk National Medical University, Donetsk; Assistant Professor, Pharmaceutical and Medical chemistry Department; Ave Illicha, 16, Donetsk, 83003.  
ignatyevavictoriya@gmail.com  
+380713302985

### Заславская Людмила Владимировна

кандидат химических наук; ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет», г. Донецк; ст. научн. сотр. кафедры неорганической химии; ул. Университетская, 24, Донецк, 83001

### Zaslavskaya Lydmila V.

Candidate of Chemical Sciences;  
Donetsk National University, Donetsk  
Senior Researcher, Department of Inorganic Chemistry  
Universitetskaya st., 24, Donetsk, 83001

УДК 547.562 : 542.97

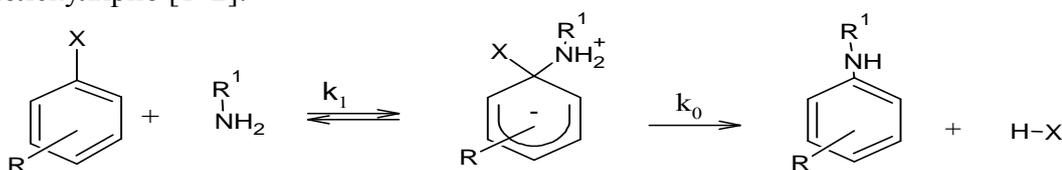
**КАТАЛИЗ ПИРИДИН – N – ОКСИДОМ РЕАКЦИИ  
3'- НИТРОФЕНИЛ-2,4,6-ТРИНИТРОФЕНИЛОВОГО ЭФИРА  
С АНИЛИНОМ В БЕНЗОЛЕ.**

© 2017. Т.П. Кулишова

Изучено влияние апротонного основания (пиридин –N– оксида) в качестве катализатора реакции 3'-нитрофенил – 2, 4, 6 – тринитрофенилового эфира с анилином в бензоле. Обнаружен второй порядок наблюдаемой константы по основанию. Проведен статистический анализ вклада каталитических потоков с участием нуклеофила и основания. Вклад потоков, обусловленных пиридин–N–оксидом существенный, превышает таковой для анилина, и каталитический распад идет преимущественно с участием одной молекулы основания, двух молекул основания, молекулы основания и нуклеофила, одной молекулы нуклеофила и двух молекул основания. Обсуждается стадийный механизм основного катализа молекулами основания и молекулами нуклеофила.

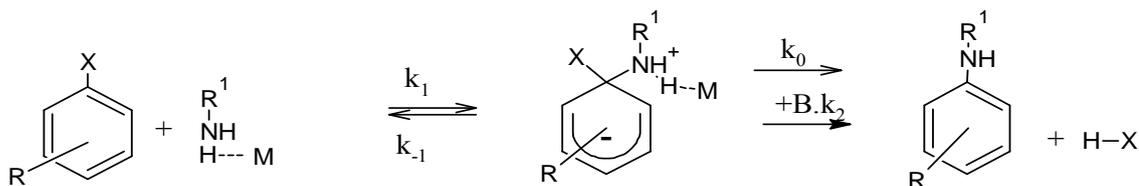
**Ключевые слова:** нуклеофильное ароматическое замещение, катализ органическими основаниями, катализ молекулами первичных аминов.

**Введение.** Реакции нитропроизводных бензола с анилином в среде бензола идут по механизму нуклеофильного ароматического замещения, который предполагает равновесное образование промежуточного продукта, распадающегося до продуктов мономолекулярно [1–2]:

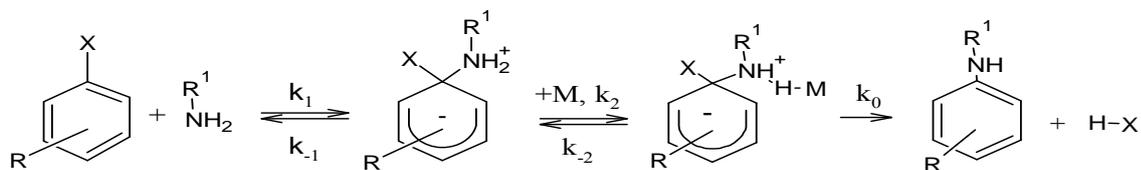


Большинство этих реакций катализируется молекулами нуклеофила или другими основаниями. В литературе достаточно широко представлены экспериментальные данные катализа этих реакций как молекулами нуклеофила, так и молекулами органических оснований [1–9]. Однако общего подхода для интерпретации механизма этого воздействия в литературе нет. Особенностью реакций  $S_NAr$  с первичными аминами является наличие в некоторых случаях третьего порядка наблюдаемой константы скорости по нуклеофилу. Существует два основных взгляда на механизм основного катализа этих реакций.

«Димерный» механизм [3, 4] предполагает атаку на субстрат ассоциата нуклеофил-основание (либо ассоциат нуклеофил-нуклеофил), который обладает большей реакционной способностью и дальнейший распад образованного промежуточного продукта либо самостоятельно, либо под действием нуклеофила. Если обозначить молекулу органического основания M, а молекулу нуклеофила B, то схема катализа по этому механизму выглядит следующим образом

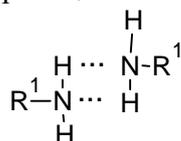


Стадийный механизм [5, 6] катализа предполагает каталитический вклад основания только на стадии распада сигма-комплекса



Для аналогичных реакций со вторичными аминами была рассмотрена общая кинетическая схема [7, 8], которая равновероятно предполагала оба механизма катализа. В результате авторы пришли к заключению, что для лимитирующей стадии образования  $\sigma$ -комплекса должен соблюдаться «димерный» или ассоциативный механизм катализа, а для наиболее медленной стадии распада промежуточного продукта – стадийный.

Для рассматриваемых реакций с первичными аминами функцию катализатора могут выполнять молекулы нуклеофила. Их влияние как катализатора было рассмотрено в [9] и сделан вывод о том, что «димерный» (ассоциативный) механизм катализа нуклеофилом невозможен в этих средах вследствие циклического строения димера нуклеофила и отсутствия его реакционной способности.



Возможен только стадийный механизм катализа нуклеофилом, причем как второй, так и третьей молекулой в случае слабых его протоноакцепторных свойств.

В работах [10–11] были рассмотрены общие кинетические схемы этих реакций, катализируемых только молекулами основания [10] или молекулами основания и нуклеофила совместно [11]. В результате анализа этих схем был сделан вывод о том, что механизм катализа молекулами нуклеофила и основания зависит от лимитирующей стадии процесса. Процесс катализа нуклеофилом протекает по стадийному механизму и наблюдается только для лимитирующей стадии распада  $\sigma$ -комплекса. Катализ основаниями может протекать как по ассоциативному механизму (для наиболее медленной стадии образования цвиттер-иона), так и по стадийному (для лимитирующей стадии его распада). В аналогичных реакциях нитропроизводных с вторичными аминами наблюдается только первый порядок реакции для катализа как нуклеофилом, так и основанием, как по ассоциативному, так и по стадийному механизму [7, 8]. Поскольку в рассматриваемых реакциях с первичными аминами может наблюдаться квадратичная зависимость наблюдаемой константы скорости второго порядка от концентрации амина, логично было бы предположить квадратичный характер данной зависимости от концентрации добавленного основания и нуклеофила. В работе [11] была предложена общая схема реакционных потоков для таких систем (рис. 1).

В случае наиболее медленной стадии образования промежуточных продуктов должен реализоваться ассоциативный механизм катализа и схема на рис. 1 трансформируется в схему на рис. 2.

Для лимитирующей стадии распада механизм катализа стадийный, схема которого приведена на рис. 3.

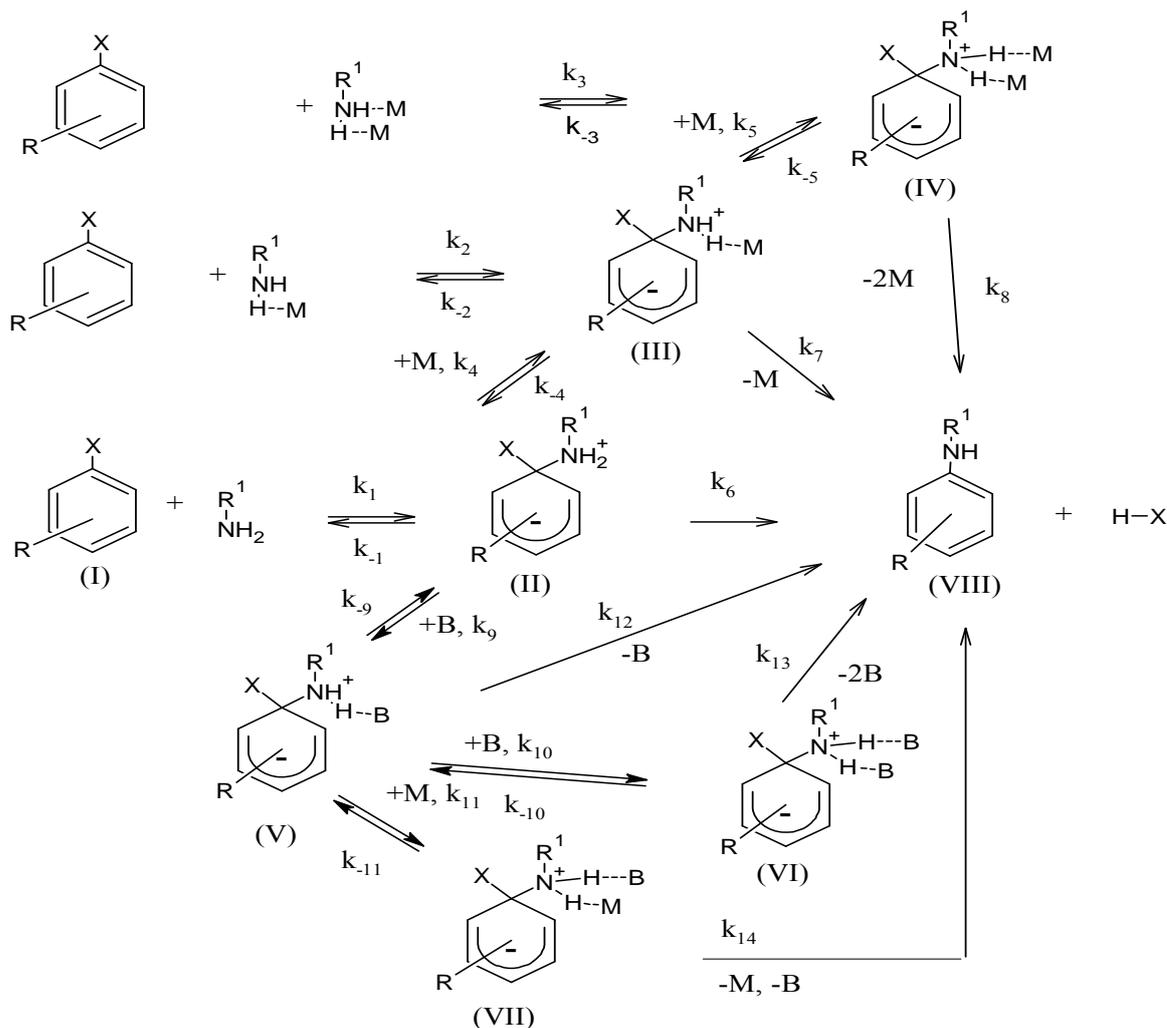


Рис. 1. Общая схема потоков для катализа органическим основанием и нуклеофилом реакций активированных производных бензола с первичными аминами в неполярных средах

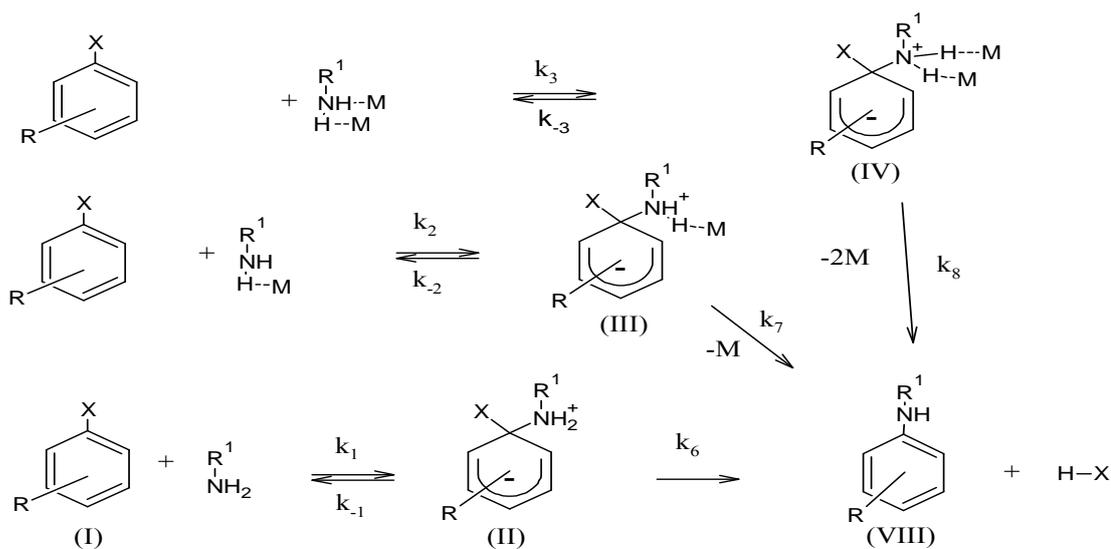


Рис. 2. Ассоциативный механизм катализа реакций активированных производных бензола с первичными аминами в неполярных средах

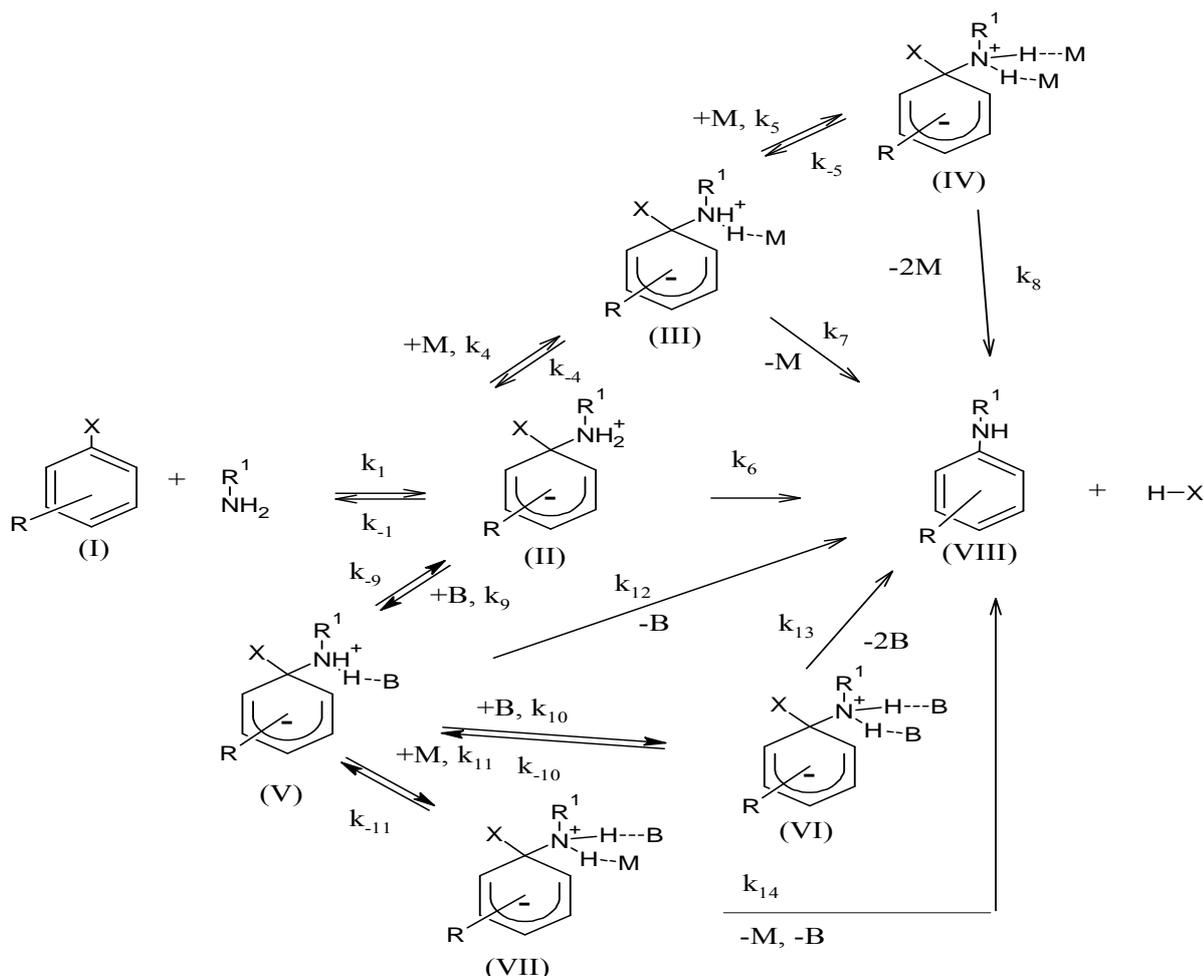


Рис. 3. Стадийный механизм катализа реакций активированных производных бензола с первичными аминами в неполярных средах

Известно, что изучаемые реакции без добавки основания сопровождаются катализом молекулами нуклеофила [9], что свидетельствует о наиболее медленной стадии распада промежуточного продукта и предполагает стадийный механизм катализа как основанием, так и нуклеофилом (рис. 3). Исходя из этой схемы, выражение для наблюдаемой константы скорости реакции второго порядка будет иметь вид [11]:

$$k_H = \frac{k_1 k_6}{k_{-1}} + \frac{k_1 k_4 k_7 [M]}{k_{-1} k_{-4}} + \frac{k_1 k_5 k_8 [M]^2 k_4}{k_{-1} k_{-5} k_{-4}} + \frac{k_1 k_9 k_{12} [B]}{k_{-1} k_{-9}} + \frac{k_1 k_9 k_{10} k_{13} [B]^2}{k_{-1} k_{-9} k_{-10}} + \frac{k_1 k_9 k_{11} k_{14} [B][M]}{k_{-1} k_{-9} k_{-11}} \quad (1)$$

Обозначим константы соответствующих потоков:  $k_0$  – константа скорости некаталитического потока,  $k_0 = k_1 k_6 / k_{-1}$ ;  $k_B$  – константа скорости потока, катализируемого одной молекулой нуклеофила без добавки основания,  $k_B = k_1 k_9 k_{12} / (k_{-1} k_{-9})$ ;  $k_{2B}$  – константа скорости потока, катализируемого двумя молекулами нуклеофила без добавки основания,  $k_{2B} = k_1 k_9 k_{10} k_{13} / (k_{-1} k_{-9} k_{-10})$ ;  $k_M$  – константа скорости потока, катализируемого одной молекулой основания,  $k_M = k_1 k_4 k_7 / (k_{-1} k_{-4})$ ;  $k_{2M}$  – константа скорости потока, катализируемого двумя молекулами основания,  $k_{2M} = k_1 k_5 k_8 k_4 / (k_{-1} k_{-5} k_{-4})$ ;  $k_{BM}$  – константа скорости потока,

катализируемого одной молекулой основания и одной молекулой нуклеофила,  $k_{BM} = k_1 k_9 k_{11} k_{14} / (k_{-1} k_{-9} k_{-11})$ . Тогда (1) преобразуется во (2)

$$k_H = k_0 + k_B [B] + k_{2B} [B]^2 + k_M [M] + k_{2M} [M]^2 + k_{BM} [B][M] \quad (2)$$

Цель данной работы – экспериментальная проверка наличия такой зависимости.

**Экспериментальная часть.** Для проверки предполагаемой зависимости (2) мы исследовали реакцию 3'-нитрофенил – 2, 4, 6 – тринитрофенилового эфира с анилином в бензоле при 25 °С в присутствии различных концентраций пиридин – N – оксида в условиях псевдопервого порядка по нуклеофилу. Контроль за ходом реакции осуществлялся на спектрофотометре Spektromom-204, снабженном термостатируемым кюветодержателем по увеличению оптической плотности при  $\lambda=385$  нм и толщине поглощающего слоя 1 см. Наблюдаемые константы скорости реакции второго порядка  $k_H$  при различных значениях концентрации анилина (В) и пиридин – N – оксида (М) приведены в табл. 1.

Таблица 1

Константы скорости второго порядка ( $k_H$ ) для реакции  
3'-нитрофенил – 2, 4, 6 – тринитрофенилового эфира с анилином (В)  
в бензоле при 25 °С при различной концентрации пиридин – N – оксида (М)

М, моль/л	В, моль/л	$k_H$ , л/моль·с	М, моль/л	В, моль/л	$k_H$ , л/моль·с
0,03	0,0025	0,0405	0,1	0,001	0,343
0,03	0,0033	0,0431	0,1	0,0025	0,352
0,03	0,005	0,0451	0,1	0,0033	0,376
0,03	0,01	0,0580	0,1	0,005	0,397
0,03	0,025	0,0799	0,1	0,01	0,467
0,05	0,0025	0,106	0	0,025	$2,03 \cdot 10^{-4}$
0,05	0,0033	0,118	0	0,05	$4,99 \cdot 10^{-4}$
0,05	0,005	0,123	0	0,1	$1,73 \cdot 10^{-3}$
0,05	0,01	0,137	0	0,15	$3,47 \cdot 10^{-3}$
0,0667	0,0025	0,190	0	0,20	$5,84 \cdot 10^{-2}$
0,0667	0,0033	0,203	0	0,0025*	$1,23 \cdot 10^{-5}$
0,0667	0,005	0,219	0	0,005*	$2,61 \cdot 10^{-5}$
0,0667	0,01	0,256	0	0,01*	$5,83 \cdot 10^{-4}$

\* – значения, полученные расчетным путем

**Результаты и обсуждение.** Анализируя данные табл.1, видна зависимость величины  $k_H$  как от концентрации нуклеофила, так и от концентрации основания.

График на рис. 4 иллюстрирует, что зависимость  $k_H$  от концентрации анилина без добавок основания является квадратичной.

Описание этой кривой по полиномиальной зависимости второго порядка дает статистические параметры:

$$k_H = 0,1196[B]^2 + 0,0054[B] - 3 \cdot 10^{-5}, \quad R=0,999,$$

где R – коэффициент корреляции.

Эти параметры говорят о том, что некаталитический поток практически отсутствует и идет распад промежуточного продукта только каталитическим путем – с участием одной и двух молекул нуклеофила. Обработка константы третьего порядка по линейной зависимости от концентрации амина уточнит константы скорости для этих потоков:

$$k_H/[B] = 0,123[B] + 4,6 \cdot 10^{-3}, \quad R=0,999.$$

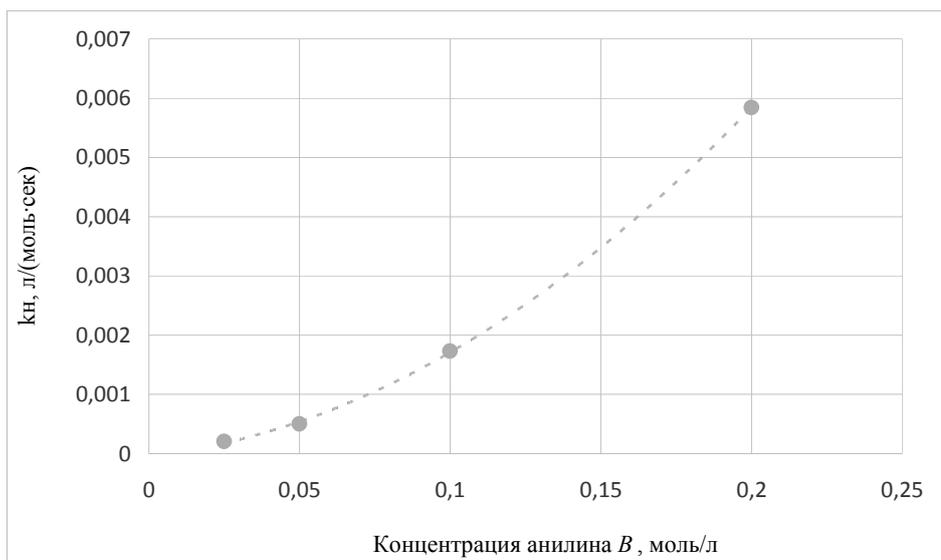


Рис. 4. Зависимость  $k_H$  от концентрации анилина без добавок основания

Таким образом, при отсутствии в системе добавленного основания ( $[M] = 0$ ) мы наблюдаем только 2 потока:

$$k_H = k_B[B] + k_{2B}[B]^2$$

Полученные значения констант скорости:  $k_0 \rightarrow 0$ ,  $k_{2B} = 0,123$ ,  $k_B = 0,0046$ .

Анализ зависимости значений  $k_H$  от концентрации нуклеофила в присутствии основания (пиридин-N-оксида) представлен графически на рис. 5.

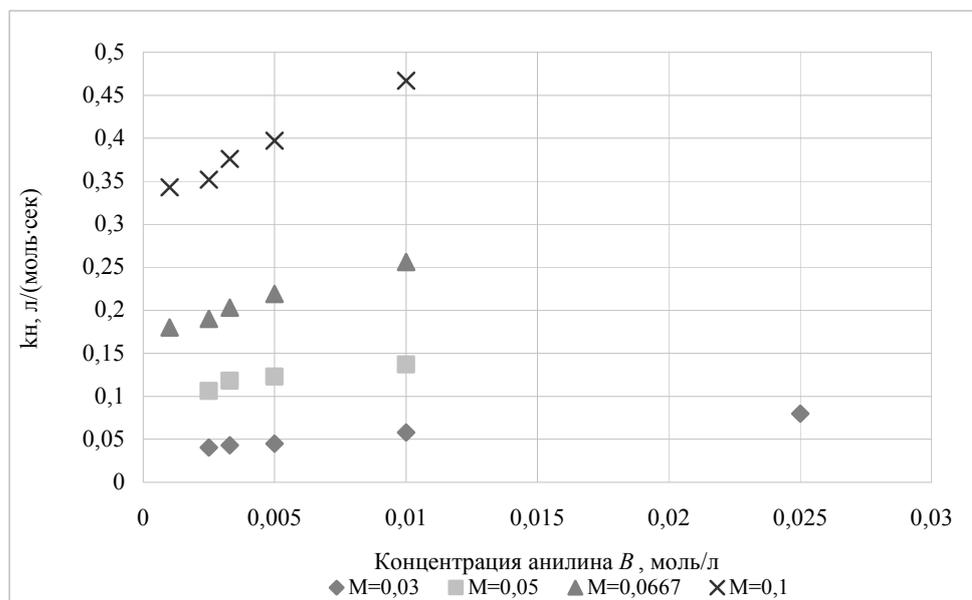


Рис. 5. Зависимость значений  $k_H$  от концентрации анилина при различных концентрациях основания M.

Из представленных графиков следует, что константа  $k_H$  в присутствии основания М линейно зависит от концентрации анилина и имеет вид  $k_H = a [B] + b$ . Статистические данные этой зависимости представлены в табл. 2.

Таблица 2

Статистические данные зависимости  $k_H = a [B] + b$  при различных концентрациях основания М

М, моль/л	a	b	R
0	0,123	0,0046	0,999
0,03	1,734	0,0374	0,942
0,05	3,608	0,1022	0,950
0,0667	8,538	0,1724	0,940
0,1	14,185	0,3252	0,970

Из данных табл. 2 следует, что коэффициенты а и b имеют квадратичную зависимость от концентрации добавленного основания (рис. 6 и рис. 7), что согласуется с выдвинутым ранее предположением, вклад потоков катализа без участия основания статистически незначим, поэтому зависимость (2) преобразуется в (3)

$$k_H = k_M [M] + k_{2M} [M]^2 + k_{BM} [B][M] \quad (3)$$

На основании (3) зависимость  $k_H/[M]$  от [М] будет линейной.

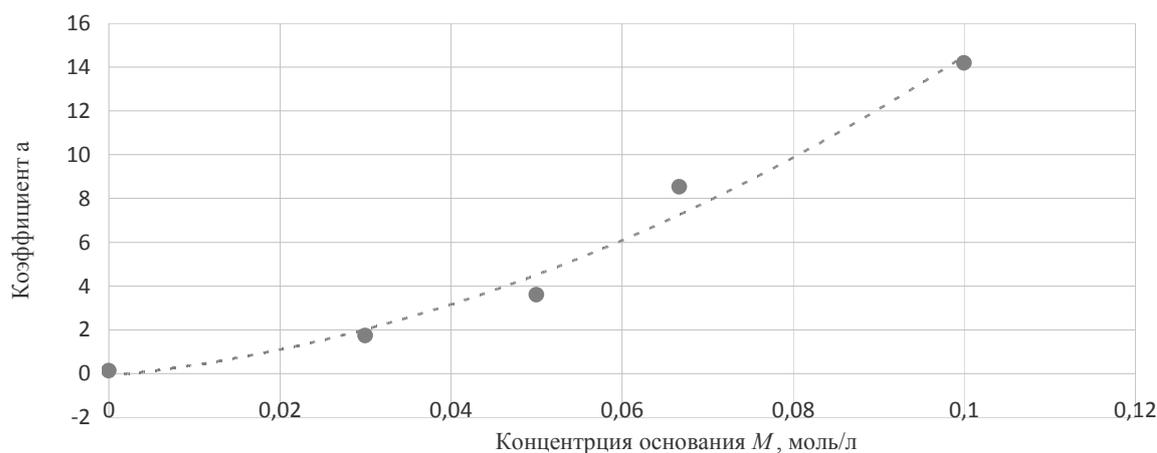


Рис. 6. Зависимость коэффициента а от концентрации основания М

Статистические данные обработки значений  $k_H/[M]$  по линейной зависимости  $k_H/[M] = a_1 [B] + b_1$  представлены в табл. 3.

Таблица 3

Статистические данные зависимости  $k_H/[M] = a_1 [B] + b_1$  при различных концентрациях основания М

М, моль/л	a <sub>1</sub>	b <sub>1</sub>	R
0,03	58,0	1,25	0,987
0,05	72,2	2,04	0,950
0,0667	118,7	2,65	0,940
0,1	141,9	3,25	0,970

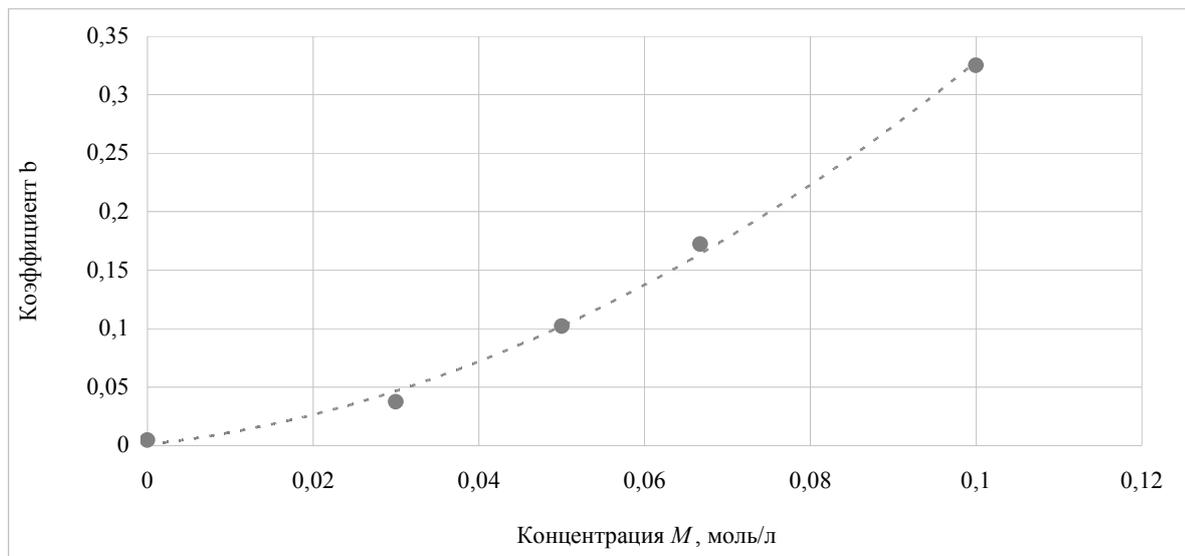


Рис. 7. Зависимость коэффициента  $b$  от концентрации основания  $M$

Анализ зависимости  $k_H$  от концентрации добавленного основания (пиридин -N-оксида) изображен графически на рис. 8.

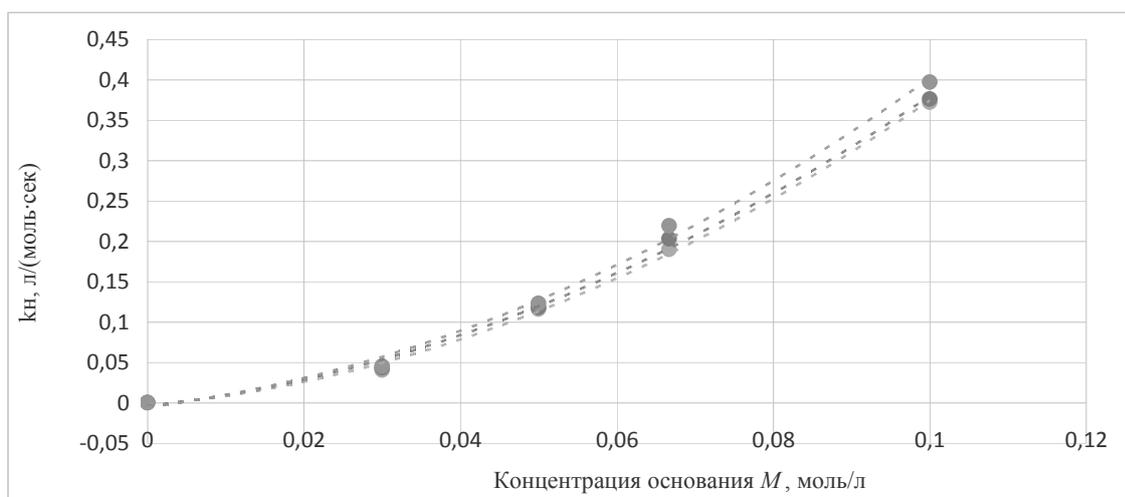


Рис. 8. Зависимость  $k_H$  от концентрации пиридин-N-оксида при различных концентрациях анилина

Из представленных графиков видно, что зависимость  $k_H$  от концентрации основания тоже носит квадратичный характер и вклад потока без участия основания статистически незначим. Поэтому им можно пренебречь и тогда зависимость  $k_H/[M]$  преобразуется в линейную от  $[M]$  (4) и будет иметь вид  $k_H/[M]=a_1[M] + b_1$ .

$$\frac{k_H}{[M]} = k_{2M}[M] + (k_M + k_{BM}[B]) \quad (4)$$

Статистические данные этой зависимости представлены в табл.4.

Таблица 4

Статистические данные для зависимости  $k_H/[M]=a_2[M]+b_2$   
при различных концентрациях анилина

B, моль/л	$a_2$	$b_2$	R
0,0025	31,03	0,596	0,983
0,0033	32,78	0,6282	0,981
0,005/	35,05	0,6425	0,976
0,01	39,88	0,8356	0,981

При анализе данных табл.4 видно, что как коэффициент  $a_2$ , так и коэффициент  $b_2$  проявляют линейную зависимость от концентрации анилина.

Исходя из (4), коэффициент  $a_2$  не должен проявлять чувствительность к концентрации нуклеофила. А поскольку он имеет такую зависимость, это дает основание предполагать, что существует еще один поток распада промежуточного продукта, катализируемый одной молекулой нуклеофила и двумя молекулами основания и выражение для  $k_H$  примет вид

$$k_H = k_M [M] + k_{2M} [M]^2 + k_{BM} [B][M] + k_{B2M} [B][M]^2. \quad (5)$$

Для определения констант скорости каталитических потоков из уравнения (5) сгруппируем его по переменным

$$\frac{k_H}{[M]} = (k_{BM} + k_{B2M} [M])[B] + (k_M + k_{2M} [M]),$$

$$\frac{k_H}{[M]} = (k_{2M} + k_{B2M} [B])[M] + (k_M + k_{BM} [B]).$$

Обозначив  $a_1 = (k_{BM} + k_{B2M} [M])$ ,  $b_1 = (k_M + k_{2M} [M])$ ,  $a_2 = (k_{2M} + k_{B2M} [B])$ ,  $b_2 = (k_M + k_{BM} [B])$ , получим

$$\frac{k_H}{[M]} = a_1 [B] + b_1, \quad (6)$$

$$\frac{k_H}{[M]} = a_2 [M] + b_2. \quad (7)$$

Значения  $a_1, b_1, a_2, b_2$ , берем из табл. 3 и 4 и обрабатываем по линейным зависимостям

$$a_1 = k_{BM} + k_{B2M} [M], \quad (8)$$

$$b_1 = k_M + k_{2M} [M], \quad (9)$$

$$a_2 = k_{2M} + k_{B2M} [B], \quad (10)$$

$$b_2 = k_M + k_{BM} [B]. \quad (11)$$

Статистические данные этой обработки сводим в табл. 5. Как видно из полученных значений по двум зависимостям (6) и (7), константы скорости получились близкими по значению, что свидетельствует о правильности выдвинутых ранее предположений и расчетов. Поскольку имеются некоторые различия в константах, для итогового выражения берем средние арифметические значения полученных констант. Итоговое значение  $k_H$  будет иметь вид:

$$k_H = 4,60 \cdot 10^3 [B] + 0,123 [B]^2 + 0,534 [M] + 28,52 [M]^2 + 27,12 [B][M] + 1174 [B][M]^2.$$

Таблица 5

Значения констант, полученных в результате обработки по (8–11)

Константы	$k_M$	$k_{2M}$	$k_{BM}$	$k_{B2M}$
Из уравнений (8, 9)	0,556	28,26	23,11	1210
Из уравнений (10, 11)	0,512	28,78	31,13	1137
Среднее арифметическое	0,534	28,52	27,12	1174

На основании полученных экспериментальных данных можно сделать вывод о том, распад  $\sigma$ -комплекса по некаталитическому маршруту не осуществляется, а возможен только каталитический его распад как с участием нуклеофила, так и с участием основания по нескольким потокам, катализируемым одной молекулой основания или нуклеофила, двумя молекулами основания или нуклеофила, совместный катализ молекулой основания и нуклеофила, а также молекулой нуклеофила и двумя молекулами основания

Это согласуется с экспериментальными данными – линейная зависимость от концентрации нуклеофила и квадратичная зависимости от концентрации пиридин – N – оксида.

**Выводы.** Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о стадийном механизме катализа изучаемой реакции как нуклеофилом, так основанием, подтверждают предполагаемую ранее общую схему совместного катализа нуклеофила и основания. Более того, эксперимент показал, что возможен еще один путь катализа не предполагаемый ранее – совместный катализ одной молекулой нуклеофила и двумя молекулами основания. Вклад этого потока в распад промежуточного продукта максимальный.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Crampton, M. R. Aromatic Substitution / M. R. Crampton // Organic Reaction Mechanisms. – Canada: John Wiley & Sons, Inc, 2013. – P. 217–271.
- 2 Hirst, J. Mechanism of aromatic nucleophilic substitution reactions by amines in solvent of low relative permittivity / J. Hirst // J. Phys. Org. Chem. – 1994. – № 2. – P. 98–120.
- 3 Alvaro, C. S. Comprehensive Mechanism for Aromatic Nucleophilic Substitution in Aprotic Solvents: Derivation of the Whole Reaction Scheme for Third Order in Amine Kinetic Law / C.S. Alvaro, N.S. Nudelman // Physical Chemistry. – 2013. – Vol. 3. – № 2. – P. 39–47.
- 4 Alvaro, C. S. The “dimer nucleophile mechanism” for reactions with rate-determining first step: Derivation of the whole kinetic law and further treatment of kinetic results / C. S. Alvaro, N. S. Nudelman // Int J Chem Kinet. – 2010. – Vol. 42, № 12. – P. 735–742.
- 5 Babatunde A. I. Kinetics of the reactions of 1-chloro-2,4,6-trinitrobenzene and phenyl-2,4,6-trinitrophenyl ether with aromatic amines in mixed solvents: Effect of amine basicity on hydrogen-bond interactions in toluene-methanol mixtures / A. I. Babatunde, A. M. Olusegun, C. Isanbor // Pelagia Research Library Advances in Applied Science Research. – 2013. – № 4(4). – P. 266-273.
- 6 Isanbor, C. Kinetics of  $S_NAr$  reactions of 1-phenoxy-nitrobenzenes with aliphatic amines in toluene: ring substituent and solvent effects on reaction pathways / C. Isanbor, A.I. Babatunde // J. Phys. Org. Chem. 2009. – Vol. 22, – N 11. – P. 1078–1085.
- 7 Кулишова Т. П. Анализ общей кинетической схемы реакций 1-X-2,4-динитробензолов с пиперидином в бензоле в присутствии органических оснований / Т. П. Кулишова, С. Г. Шейко, Р. В. Визгерт // Журн. орган. химии. – 1991. – Т. 27, № 12. – С. 2610–2615.
- 8 Некоторые особенности общесовместного механизма катализа реакции 2,4-динитробензолсульфоната с пиперидином в бензоле. / С. Г. Шейко, Т. П. Кулишова, А. П. Коростылев, Р. В. Визгерт // Укр. хим. журн. – 1994. – Т. 60, № 9. – С. 652–656/
- 9 Кулишова Т. П. Реакции нитропроизводных бензола в неполярных средах. Общая кинетическая схема катализа нуклеофилом / Т. П. Кулишова, Р. В. Визгерт // Укр. хим. журн. – 1994. – Т. 60, № 1. – С. 74–79.

- 10 Кулишова Т. П. Анализ общей кинетической схемы катализа только основаниями реакций активированных производных бензола с первичными аминами в неполярных средах / Т.П. Кулишова // Вестн. Донец. нац. ун-та. Сер. А: Естеств. науки. – 2017. – № 1. – С. 85-91
- 11 Кулишова Т. П. Анализ общей схемы совместного катализа органическими основаниями и первичными аминами реакций активированных производных бензола с первичными аминами в неполярных средах / Т.П. Кулишова // Башкирский химический журнал. – 2017. – Т. 24, № 3. – С. 13-18.

*Поступила в редакцию 29.06.2017 г.*

**THE CATALYSIS OF REACTION  
3' - NITROPHENYL-2,4,6-TRINITROPHENYL ETHER  
WITH ANILINE IN BENZENE BY PYRIDINE – N – OXIDE.**

*T.P. Kulishova*

The influence of aprotic base (pyridine –N– oxide) as a catalyst of the reaction between 3'-nitrophenyl – 2, 4, 6 – trinitrophenyl ether with aniline in benzene investigated. The second order constants for the base defined. The statistical analysis of the contribution of the catalytic direction with participation nucleophile and base conducted. The contribution of fluxes with pyridine–N–oxide is significant, that is higher than that for aniline. The catalytic destruction realized through six possible fluxes : of one molecule of the base, two molecules of the base, the one molecule of base and one molecule of nucleophile, one molecule of nucleophile and two molecules of the base. The stage mechanism of the basic catalysis by molecules of a base and molecules of a nucleophile discussed.

**Keywords:** nucleophilic aromatic substitution, catalysis of organic bases, catalysis by molecules of primary amines.

**Кулишова Татьяна Петровна**

кандидат химических наук, доцент;  
ГОУ ВПО «Донецкий национальный технический университет» (г. Донецк).  
E-mail: [tpk2006@mail.ru](mailto:tpk2006@mail.ru)  
Тел.: +38 (062) 301-03-21

**Kulishova Tatyana Petrovna**

Candidate of Chemical Sciences, Docent,  
Donetsk National Technical University, Donetsk

УДК 544.344.2.032.2 + 541.123

## ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА В СИСТЕМЕ АЦЕТОН – ТРИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ

© 2017. В.Г. Матвиенко

Экспериментально определено давление насыщенного пара над жидкими растворами ацетон – триэтиленгликоль во всем диапазоне составов при температурах 273–363 К. Рассчитаны парциальные молярные теплоты испарения, коэффициенты активности и парциальные молярные энергии Гиббса ацетона для растворов различного состава. В исследованной системе отмечено положительное отклонение от закона Рауля, причем коэффициенты активности ацетона уменьшаются с ростом его концентрации в растворе и увеличением температуры.

**Ключевые слова:** ацетон; триэтиленгликоль; давление пара; закон Рауля; коэффициент активности; теплота испарения, энергия Гиббса.

**Введение.** Важным этапом подготовки природного газа к транспортировке является его осушка [1–3], которая необходима для предотвращения гидратообразования в процессе перемещения газа по магистральным газопроводам при пониженных температурах. Традиционно в качестве осушающего агента в промышленности широко используется диэтиленгликоль (ДЭГ). В настоящее время все чаще для этих целей применяют триэтиленгликоль (ТЭГ) [3–5], который имеет некоторые преимущества перед ДЭГ. В процессе осушки в ДЭГ попадает содержащаяся в газе капельная влага, представляющая собой рассол, основным компонентом солевой смеси которого является хлорид натрия [6]. В процессе регенерации насыщенного влагой ДЭГ путем нагрева происходит накопление растворенных солей. Это снижает осушительную способность ДЭГ и нарушает нормальную работу установок регенерации поглотителя от влаги. Для удаления солей (в основном хлорида натрия) из ДЭГ предложен метод обратного высаливания с помощью ацетона [7]. При растворении ацетона в засолоненном ДЭГ растворимость солей понижается, и они выпадают в виде осадка. После отделения осадка насыщенный ацетоном ДЭГ нагревают для удаления растворенного ацетона. Однако данных по давлению насыщенного пара ацетона над его растворами в ДЭГ в научной литературе отсутствуют.

Установлено, что ацетон можно эффективно применять и для обессоливания ТЭГ. При проектировании установок очистки ТЭГ от солей с помощью ацетона нужны данные по давлению насыщенного пара в системе ацетон – ТЭГ в широком температурном интервале. Такие данные отсутствуют в научной литературе.

Целью настоящей работы является определение давления насыщенного пара над жидкими растворами ацетона в ТЭГ в области низких давлений и давлений, близких к атмосферному. Для экспериментальных измерений в этой области давлений чаще всего используют методы, относящиеся к группе статических методов, которые позволяют получать надежные экспериментальные данные при не сложном инструментальном оформлении [8, 9].

**Экспериментальная часть.** Поскольку давление насыщенного пара ацетона на несколько порядков превышает давление насыщенного пара ТЭГ, газовая фаза над растворами представляет собой чистый ацетон. Давление насыщенного пара в изучаемой системе определялось с помощью методики, разработанной на кафедре физической и органической химии Донецкого национального технического

университета [10]. Основной частью использовавшейся установки является ртутный манометр, запаянное колено которого одновременно является ячейкой равновесия (рис. 1).

U-образный манометр-ячейка 1 изготовлен из прозрачного кварцевого стекла. В запаянном колене его находится П-образная никелевая мешалка 2, которая может передвигаться вдоль оси колена манометра при перемещении наружного кольцевого магнита 3, перемешивая изучаемую двухфазную систему жидкость - пар в процессе проведения эксперимента. Эта система заперта в запаянном колене манометра ртутью, которая является одновременно и манометрической жидкостью.

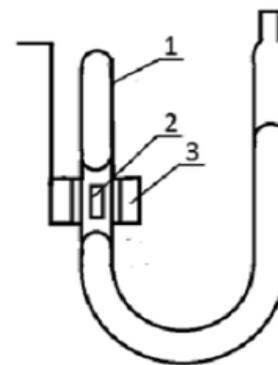


Рис. 1. Манометр-ячейка

Исследуемый раствор с помощью гибкого капилляра загружается в запаянное колено манометра и многократно дегазируется при проведении цикла замораживание раствора – вакууммирование – плавление закристилизовавшегося раствора. Для освобождения исследуемого раствора от растворенного воздуха цикл замораживание - оттаивание с удалением газовой фазы проводится 7–8 раз. При проведении эксперимента по определению давления насыщенного пара загруженная манометр-ячейка помещается в термостатирующий прозрачный сосуд, а открытое колено манометра соединяется с линией создания вакуума. Когда изучается фазовое поведение системы в области давлений, близких к атмосферному, открытое колено манометра соединяется с атмосферой. Для ускорения установления равновесия двухфазная система жидкость – пар перемешивается мешалкой 2 с помощью внешнего кольцевого магнита 3. При установившемся равновесии измеряется разность высот ртутных столбов в коленах манометр-ячейки и высоты ртутных менисков. Измеряются также высоты столбов газовой и жидкой фаз исследуемой системы. На основании этих данных определяется давление насыщенного пара. При этом вводится поправка на высоты ртутных менисков и высоту жидкой фазы изучаемой системы. В области давлений, близких к атмосферному, к полученному значению давления добавляется величина атмосферного давления, которое измеряется барометром БАММ-1. Перед загрузкой исследуемого раствора измеряется его показатель преломления с целью контроля состава раствора до и после проведения эксперимента.

Термостатирующий прозрачный сосуд изготовлен из плексигласа в виде прямоугольного параллелепипеда для предотвращения искажений при проведении оптических измерений. Температура воды в нем измеряется с помощью калиброванного нормального термометра. Погрешность поддержания и определения температуры оценивается в 0,02 °С. Высоты ртутных столбов, газовой и жидкой фаз определяются катетометром В 630 с погрешностью 0,015 мм. После проведения опыта отбирается проба исследованного раствора, определяется его показатель преломления и сравнивается с показателем преломления этого же раствора до загрузки. Во всех случаях величины показателей преломления были идентичны, что свидетельствовало об отсутствии потерь летучего компонента – ацетона в процессе удаления из раствора растворенного воздуха.

Использованная методика определения давления насыщенного пара отличается простотой аппаратного оформления и несложностью проведения эксперимента в сочетании с надежностью получаемых данных. Манометр-ячейка с загруженным раствором может храниться долгое время (5 лет и более) и последующие эксперименты с ней показывают хорошую воспроизводимость результатов. Расход реактивов сведен к

минимуму: масса раствора, необходимого для проведения эксперимента, составляет всего 0,5–2,5 г. Состав раствора в загруженной ячейке можно изменять, вводя с помощью шприца и гибкого капилляра дополнительное количество одного из компонентов и измеряя после опыта показатель преломления нового раствора для определения его состава.

Ацетон квалификации «ОСЧ» очищается через комплексное соединение с иодидом натрия. После очистки ацетон запаивается в стеклянные ампулы. Плотность использовавшегося ацетона  $790,6 \text{ кг/м}^3$ , показатель преломления при  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  – 1,3590, содержание воды, определенное по методу Фишера, – 0,03 масс. %.

ТЭГ квалификации «хч» подвергается перегонке при пониженном давлении (0,2–0,4 кПа) с отбором средней фракции. Показатель преломления при  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  очищенного ТЭГ составил 1,4559. Содержание воды в гликоле 0,012 масс. %.

Двухкомпонентные растворы готовятся по навескам компонентов в одноразовых медицинских шприцах с помощью аналитических весов и до проведения эксперимента хранятся в запаянных стеклянных ампулах.

**Результаты эксперимента.** Была исследована зависимость давления насыщенного пара от температуры для пяти растворов системы ацетон – ТЭГ, содержащих 10,7, 33,3, 48,8, 74,3 и 89,9 молярных процентов ацетона.

Экспериментальные данные для исследованных загрузок системы ацетон – ТЭГ приведены в табл. 1.

Таблица 1  
Давление насыщенного пара растворов с различной концентрацией ацетона при различных температурах

Концентрация ацетона в растворе, мол. %									
10,7		33,3		48,8		74,3		89,9	
T, К	P/10 <sup>3</sup> , Па	T, К	P/10 <sup>3</sup> , Па	T, К	P/10 <sup>3</sup> , Па	T, К	P/10 <sup>3</sup> , Па	T, К	P/10 <sup>3</sup> , Па
291,6	4,89	289,8	11,80	290,5	15,54	274,3	9,34	274,6	9,71
293,5	5,21	291,2	12,50	292,4	16,84	275,6	9,85	275,1	9,99
298,8	6,51	294,1	14,09	294,3	18,26	276,6	10,28	276,4	10,54
303,4	7,79	296,6	15,61	296,5	20,01	277,6	10,77	277,5	10,99
312,2	10,70	300,0	17,94	298,6	21,80	278,6	11,28	278,6	11,63
319,6	14,00	304,1	21,10	300,5	23,59	279,8	11,92	279,8	12,36
324,5	16,30	354,4	107,0	300,6	23,70	280,4	12,21	280,9	12,99
328,4	18,40	355,7	110,3	302,1	25,12	281,6	12,86	282,0	13,74
		356,6	113,4	341,4	98,17	283,4	13,96	283,4	14,66
		356,6	113,5	344,3	10,67	285,5	15,32	284,7	15,61
		357,0	114,9	346,3	11,27	287,4	16,64	285,5	16,19
		358,9	119,6	347,7	11,69	289,4	18,15	285,7	16,28
						291,4	19,78	286,5	16,89
						292,6	20,84	287,7	17,82
								288,2	18,22
								288,3	18,32
								331,0	99,82
								331,1	100,2
								332,3	104,2
								333,5	107,7
								334,7	112,4
								335,5	115,4
								336,7	119,9
								336,6	119,5

В координатах  $\ln P - 1/T$  для каждого состава экспериментальные данные хорошо укладываются на прямые линии, что позволяет проводить надежную интерполяцию и экстраполяцию.

В табл. 2 представлены данные, полученные путем интерполяции и экстраполяции экспериментальных данных при температурах 273,2–363,2 К с шагом 10,0 К. Для чистого ацетона давление насыщенного пара взято из [11], В предпоследней строке таблицы помещены дифференциальные молярные теплоты растворения ацетона, полученные из зависимости  $\ln P - 1/T$ . В последней строке таблицы помещены сглаженные дифференциальные молярные теплоты растворения ацетона.

Таблица 2

Равновесное давление для растворов ацетон – ТЭГ различного состава

Температура, К	Равновесное давление (Па) для систем ацетон – ТЭГ различного состава (мол. % ацетона)						
	0,0	10,7	33,3	48,8	74,3	89,9	100,0
273,2	–	2 210	5 810	7 460	8 670	8 890	8 930
283,2	–	3 460	9 020	11 710	13 900	14 470	14 800
293,2	–	5 260	13 580	17 830	21 500	22 790	23 520
303,2	–	7 760	19 890	26 390	32 380	34 830	36 380
313,2	–	11 170	28 450	38 090	47 490	51 810	54 720
323,2	–	15 720	39 790	53 780	68 030	75 190	80 240
333,2	–	21 680	54 550	74 350	95 370	106 700	115 000
343,2	–	29 340	73 420	100 900	131 100	148 400	161 400
353,2	–	39 040	97 170	134 500	177 000	202 500	222 200
363,2	–	51 130	126 600	176 500	235 000	271 700	300 600
Теплота испарения ацетона, кДж/моль (эксп.)	–	28,8	28,2	30,0	30,2	31,3	32,2
Теплота испарения ацетона, кДж/моль (сгл.)	27,8	28,1	28,8	29,5	30,7	31,6	32,2

Как следует из данных табл. 1 и табл. 2, давление насыщенного пара в исследованной системе увеличивается с ростом температуры и концентрации ацетона в растворе. Дифференциальные молярные теплоты испарения ацетона сравнительно слабо зависят от состава раствора и близки к теплоте испарения чистого ацетона.

На рис. 2 представлены изотермы зависимости давления насыщенного пара от состава жидкой фазы системы ацетон – ТЭГ.

В табл. 3 приведены коэффициенты активности ацетона в равновесных растворах ацетон – ТЭГ при температурах 273,2 – 363,2 К с шагом 10,0 К. Во втором столбце таблицы помещены коэффициенты активности ацетона в бесконечно разбавленном растворе, полученные графической экстраполяцией.

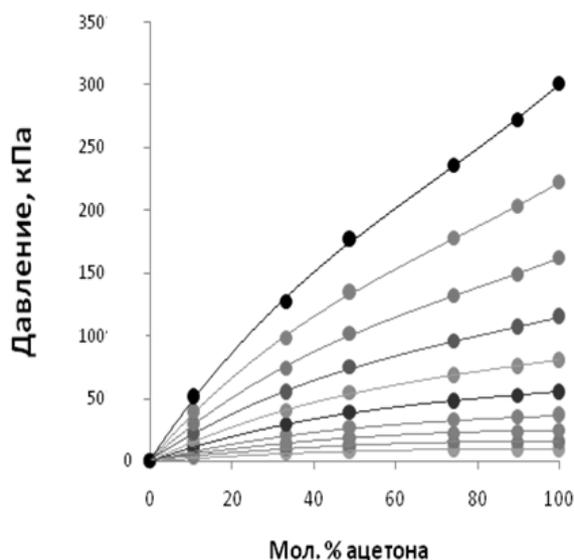


Рис. 2. Изотермы давления насыщенного пара системы ацетон – ТЭГ при температурах 272,2–363,2 К с интервалом 10,0 К.

Таблица 3

Коэффициенты активности ацетона в жидкой фазе системы ацетон – ТЭГ различного состава.

Температура, К	Коэффициенты активности ацетона в жидкой фазе системы ацетон – ТЭГ различного состава (мол. % ацетона)						
	0,0	10,7	33,3	48,8	74,3	89,9	100,0
273,2	2,490	2,313	1,954	1,712	1,307	1,107	1,000
283,2	2,355	2,185	1,830	1,621	1,264	1,088	1,000
293,2	2,260	2,090	1,734	1,553	1,230	1,078	1,000
303,2	2,160	1,993	1,642	1,486	1,198	1,065	1,000
313,2	2,075	1,908	1,561	1,426	1,168	1,053	1,000
323,2	2,000	1,831	1,489	1,373	1,141	1,042	1,000
333,2	1,930	1,762	1,424	1,325	1,116	1,032	1,000
343,2	1,865	1,699	1,366	1,281	1,093	1,023	1,000
353,2	1,805	1,642	1,313	1,240	1,072	1,014	1,000
363,2	1,753	1,590	1,265	1,203	1,052	1,005	1,000

Как следует из приводимых в таблице данных, в системе ацетон – ТЭГ наблюдается положительное отклонение от поведения идеального раствора, причем с ростом температуры такое отклонение уменьшается. Коэффициенты активности ацетона уменьшаются с увеличением концентрации ацетона в жидкой фазе и ростом температуры. Положительное отклонение поведения системы ацетон – ТЭГ от закона Рауля способствует удалению ацетона из раствора при его регенерации путем отгонки.

На основании найденных коэффициентов активности ацетона можно рассчитать его избыточные энергии Гиббса. В табл. 4 помещены молярные избыточные энергии Гиббса ацетона.

Таблица 4

Молярные избыточные энергии Гиббса ацетона в растворах ацетон – ТЭГ различного состава

Температура, К	Молярные избыточные энергии Гиббса ацетона (кДж/моль) в жидкой фазе системы ацетон – ТЭГ различного состава (мол. % ацетона) при различных температурах						
	0,0	10,7	33,3	48,8	74,3	89,9	100,0
273,2	2,072	1,905	1,522	1,221	0,608	0,231	0,000
283,2	2,017	1,840	1,423	1,137	0,552	0,199	0,000
293,2	1,988	1,797	1,342	1,073	0,505	0,183	0,000
303,2	1,941	1,738	1,250	0,998	0,455	0,159	0,000
313,2	1,901	1,682	1,160	0,924	0,404	0,134	0,000
323,2	1,863	1,625	1,070	0,852	0,354	0,111	0,000
333,2	1,821	1,569	0,979	0,780	0,304	0,087	0,000
343,2	1,778	1,512	0,890	0,707	0,254	0,065	0,000
353,2	1,734	1,456	0,860	0,632	0,204	0,041	0,000
363,2	1,695	1,400	0,710	0,558	0,153	0,015	0,000

С помощью уравнения Гиббса-Дюгема, можно, зная парциальные молярные величины для летучего компонента (ацетона), найти соответствующие величины и для нелетучего компонента (ТЭГ).

**Выводы.** В исследованной системе отмечено положительное отклонение от закона Рауля, причем коэффициенты активности ацетона уменьшаются с ростом его концентрации в растворе и увеличением температуры. Приводимые данные могут быть использованы для расчета термодинамических характеристик ацетона и ТЭГ в растворе (дифференциальной молярной теплоты и энтропии растворения и др.), для пополнения банка данных по равновесию жидкость – пар, развития теории растворов и при проектировании установок регенерации ТЭГ после удаления из него солей с помощью ацетона.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коуль А.Л. Очистка газа/ Коуль А.Л., Ризенфельд Ф.С.– М.: Недра, 1968. – 411 с.
2. Жданова Н.В. Осушка природных газов / Н.В. Жданова, А.Л. Халиф. – М.: Недра, 1975. – 158 с.
3. Дымент О.Н. Гликоли и другие производные окисей этилена и пропилена / О.Н. Дымент, К.С. Казанский, А.М. Мирошников. – М.: Химия, 1976. – 376 с.
4. Мурин В.И. Технология переработки природного газа и конденсата. Т. 38, Ч. 1 / В.И. Мурин. – М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2002 – 517 с.
5. Истомин В.А. Применение гликолей для абсорбционной осушки природных газов. Физико-химические аспекты / В.А. Истомин, М.В. Елистратов, А.В. Елистратов // Обз. инф. Сер.: Подготовка и переработка газа и газового конденсата. – М.: ООО «ИРЦ Газпром», 2004. – 168 с.
6. Матвиенко В.Г. Очистка ДЭГа от растворенных солей бензолом / В.Г. Матвиенко, Н.Л. Ярым-Агаев // Газовая промышленность. – 1988. – № 1. – С. 52–53.
7. Матвиенко В.Г. Фазовая диаграмма конденсированной системы хлорид натрия – диэтиленгликоль – ацетон – вода при 25 °С. / В.Г. Матвиенко, Н.Л. Ярым-Агаев // Вестник НовГУ. – 2017. – № 5 (103). – С. 31 -35.
8. Равновесие между жидкостью и паром / Э. Хала, И. Пик, В. Фрид, О. Вилим. – М.: Изд-во иностранной литературы, 1962. – 438 с.
9. Fonseca, J.M.S. High Pressure Fluid Phase Equilibria: Experimental Methods and Systems Investigated (2005–2008) / J.M.S. Fonseca, R. Dorn, S. Peper // Fluid Phase Equilibria. – 2011. – Vol. 300. – P. 1–69.
10. Елистратов М.Е. Экспериментальное исследование фазового равновесия в системах ЭГ - метанол и ТЭГ – метанол при температурах 0 и 25 °С / М.Е. Елистратов, В.Г. Матвиенко // Вопросы эксплуатации северных газовых и газоконденсатных месторождений. Сборник научных трудов. – М., ВНИИГАЗ, 2001. – С. 39-48.
11. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. К.П. Мищенко, А.А.Равделя. – М. Химия, 1983. – 231 с.

*Поступила в редакцию 19.12.2017 г.*

## SATURATED VAPOR PRESSURE IN THE ACETONE - TRIETHYLENE GLYCOL SYSTEM

*V.G. Matvienko*

Vapor pressure above acetone – triethylene glycol liquid solutions within the entire range of compositions at temperatures of 273 – 363 K has been experimentally determined. Partial molar heats of vaporization and activity coefficients for acetone in solutions of different composition have been calculated. Positive deviation from Raoult's law in the system under consideration has been stated. Activity coefficients of acetone decrease with the increase of its concentration in the solution as well as temperature growth.

**Keywords:** acetone; triethylene glycol; vapor pressure; Raoult's law; activity coefficient; heat of vaporization, Gibbs free energy.

**Матвиенко Виктор Григорьевич.**  
Кандидат химических наук, доцент;  
ГОУ ВПО «Донецкий национальный  
технический университет», г. Донецк  
E-mail: [Matvienko-1945@mail.ru](mailto:Matvienko-1945@mail.ru) .  
Тел. (062) 335-61-44; 050–255–56-92.

**Matvienko Viktor Grigorievich.**  
Candidate of Chemical Sciences, associate Professor;  
Donetsk National Technical University.  
E-mail [Matvienko-1945@mail.ru](mailto:Matvienko-1945@mail.ru).  
Tel: (062) 335-61-44; 050-255-56-92.

УДК 546.776.657.3

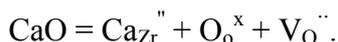
**СИНТЕЗ И УТОЧНЕНИЕ СТРУКТУРЫ МОЛИБДАТА НЕОДИМА,  
МОДИФИЦИРОВАННОГО ИТТРИЕМ**© 2017. *К.А. Чебышев, Е.И. Гетьман, А.В. Игнатов, Л.В. Пасечник, Н.И. Селикова*

Изоморфное замещение в системе  $\text{Nd}_{5-x}\text{Y}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$  изучено методом рентгенофазового анализа. Установлено, что кубическая флюоритоподобная фаза существует в пределах  $x = 0 - 2$ , однофазные образцы получены до  $x = 0,5$ . Уточнением структуры методом Ритвельда показано, что введение иттрия приводит к закономерному уменьшению параметра ячейки и искажению полиэдров редкоземельных элементов. Методом валентности связи определена наиболее предпочтительная позиция для размещения сверхстехиометрического кислорода. Модифицирование молибдата неодима иттрием повышает проводимость примерно в 1,5 раза.

*Ключевые слова:* молибдаты редкоземельных элементов, рентгенофазовый анализ, твердые растворы, пределы замещения, уточнение структуры.

**Введение.** Отдельной группой твердотельных ионных проводников, вызывающей повышенный интерес, являются материалы, которые обладают высокой проводимостью по кислороду. Они широко используются в качестве газовых кислородных сенсоров, кислородных мембран и электролитов в твердооксидных топливных элементах. Материалы, проявляющие проводимость по кислороду, должны иметь специфическую структуру с большим количеством путей миграции ионов кислорода. Этим условиям удовлетворяет ограниченное число кристаллических структур. Это флюориты, перовскиты, пирокслоры, апатиты, фазы Ауривиллиуса и семейство LAMOX. В большинстве устройств ограничивающим фактором является высокая рабочая температура (для наиболее распространенного твердого электролита – стабилизированного оксида циркония – около 1 000 °С). Использование таких высоких температур ведет к износу материалов и невозможности дальнейшей эксплуатации ячейки. В связи с этим продолжается поиск новых ионных проводников по кислороду с более низкими рабочими температурами.

На сегодняшний день ионные проводники по кислороду можно условно разделить на две группы. В первую группу входят соединения, в которых проводимость вызвана недостатком кислорода. Для соединений второй группы высокая проводимость обеспечивается за счет дефектов внедрения дополнительного кислорода. Первая группа ионных проводников включает в себя традиционный стабилизированный диоксид циркония, для которого оптимальное разупорядочение достигается за счет гетеровалентного замещения циркония на двух- или трехвалентный металл с образованием вакансий по кислороду:



Кроме того, данные замещения стабилизируют высокопроводящую кубическую модификацию, которая для незамещенного  $\text{ZrO}_2$  существует только в области очень высоких температур (выше 2 347 °С) и характеризуется определенным недостатком кислорода [1, 2].

Однако большой интерес представляет изучение группы твердых электролитов, в которых высокая ионная проводимость обеспечивается ионами внедрения. Примером таких фаз могут служить силикаты лантана со структурой апатита  $\text{La}_{9,33+x}\text{Si}_6\text{O}_{26+1,5x}$  [3],

в которых кислород расположен в каналах структуры. Соединения этого класса также представлены флюоритоподобными фторидами двухвалентных элементов, модифицированные лантаном или ураном [4, 5] и нестехиометрическим диоксидом урана  $UO_{2+x}$  [6]. Дополнительные анионы располагаются в октаэдрических пустотах плотнейшей кубической упаковки катионов или образуют кластеры различной структуры.

Образование кислородных соединений подобного строения затруднительно, ввиду большего кулоновского отталкивания между ионами  $O^{2-}$ , и реализуется только для оксидов урана и церия с наибольшими ионными радиусами для катионов с зарядом +4 (радиус  $U^{4+} = 1,00 \text{ \AA}$  для координационного числа 8, радиус  $Ce^{4+} = 0,97 \text{ \AA}$ ). Однако среди молибдатов редкоземельных элементов существуют соединения  $Ln_5Mo_3O_{16+\delta}$ , для которых, ввиду искажения исходной структуры флюорита, возможно размещения дополнительных ионов кислорода [7], за счет чего эти соединения проявляют высокую ионную проводимость.

Изоморфные замещения в этих соединениях изучены только для отдельных составов. Так как введение изовалентного модификатора с меньшим ионным радиусом представляет интерес ввиду изучения стабильности структуры и улучшения электропроводности.

Целью работы был синтез и исследование изоморфного замещения неодима на иттрий в системе  $Nd_{5-x}Y_xMo_3O_{16+\delta}$ , а также изучение кристаллической структуры твердых растворов.

**Экспериментальная часть.** В данной работе исследуются молибдаты состава  $Nd_{5-x}Y_xMo_3O_{16+\delta}$ , где  $x=0; 0.05; 0.1; 0.15; 0.2; 0.3; 0.5; 0.7; 1; 2; 3; 4; 5$ . Образцы получали твердофазным методом из смесей оксидов  $Nd_2O_3$ ,  $Y_2O_3$  и  $MoO_3$  чистотой не ниже 99%. Общая масса навески образца составляла 1 г. Перед взвешиванием оксиды РЗЭ прокаливали при  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  1 ч для удаления адсорбированной влаги и углекислого газа, а оксид молибдена при  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 4 ч. Шихту гомогенизировали в агатовой ступке с добавлением этилового спирта в течение 30 мин. затем прокаливали на воздухе при  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  для связывания молибденового ангидрида и предотвращения его возгонки и при  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 10 и 20 ч с промежуточным перетирированием. Далее из порошков прессовали таблетки диаметром 8 мм с добавлением 5 % раствора поливинилового спирта. Заготовки высушивали при  $75\text{--}120 \text{ }^\circ\text{C}$ , и прокаливали 1 ч при температуре  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  и 3 ч при  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  для удаления спирта. Синтез завершали прокаливанием таблеток при  $1050 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 20 ч, после чего таблетки растирали в порошок, который исследовали методами рентгенофазового анализа.

Для получения керамики из порошков вновь прессовали таблетки диаметром 8 мм с добавлением 5% раствора поливинилового спирта. Заготовки высушивали их при  $75\text{--}120 \text{ }^\circ\text{C}$  и для удаления спирта прокаливали 1 ч при температуре  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  и 3 ч при  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ . Спекали керамику при температуре  $1050 \text{ }^\circ\text{C}$  в течении 20 ч. На поверхность керамических таблеток наносили электроды путем вжигания серебряносодержащей пасты (конечная температура  $850 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Относительная плотность полученной керамики составляла 85–90%. Электрическую проводимость определяли с помощью измерителя LCR DE-5000 в диапазоне температур  $300\text{--}700 \text{ }^\circ\text{C}$  с шагом  $10 \text{ }^\circ\text{C}$  и скоростью нагревания  $\sim 2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$  при переменном токе на частотах 100 Гц, 1 кГц, 10 кГц и 100 кГц. Зависимость проводимости от температуры подчиняется уравнению прямой в координатах  $\lg \sigma - 1000/T$ .

Рентгенофазовый анализ проводили на модернизированном дифрактометре с электронным управлением ДРОН-2,  $CuK_\alpha$ -излучение, Ni-фильтр. Результаты обрабатывали с применением программы Match и базы данных PDF-2 (ICCD). Для уточнения структуры методом Ритвельда использовали массив данных, полученный из

порошковой рентгенограммы, снятой в интервале углов от  $25^\circ$  до  $140^\circ$  ( $2\theta$ ). Шаг сканирования и время экспозиции составляли, соответственно,  $0,05^\circ$  и 3 сек. Для некоторых образцов массив данных был получен с помощью дифрактометра PANalytical X'Pert PRO (PW 3040 PRO) с никелевым фильтром,  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение. Шаг сканирования в этом случае составлял  $0,02^\circ$ , скорость съемки  $0,7^\circ/\text{мин}$ . Для уточнения применяли программы FULLPROF.2k (версия 5,30) с графическим интерфейсом WinPLOTR. Зависимость параметров ячеек от состава строили по данным, полученным в результате уточнения структуры.

Микрондовый элементный анализ проводился на рентгеновском микроскопе JSM-6490LV (JEOL, Япония) с применением энергодисперсионного спектрометра INCA Penta FETx3 (OXFORD Instruments, Англия). Состав определялся на глубину образца до 3 мкм на 24 фрагментах из 4-х образцов, включающих 10 зерен. Различия в величинах экспериментального и теоретического содержания элементов не превышало 2 %, что допустимо для данного метода анализа в подобных системах.

**Результаты и их обсуждение.** Согласно результатам рентгенофазового анализа в системе  $\text{Nd}_{5-x}\text{Y}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$  после прокаливании в течение 20 ч образуются две фазы с различным строением (рис. 1).

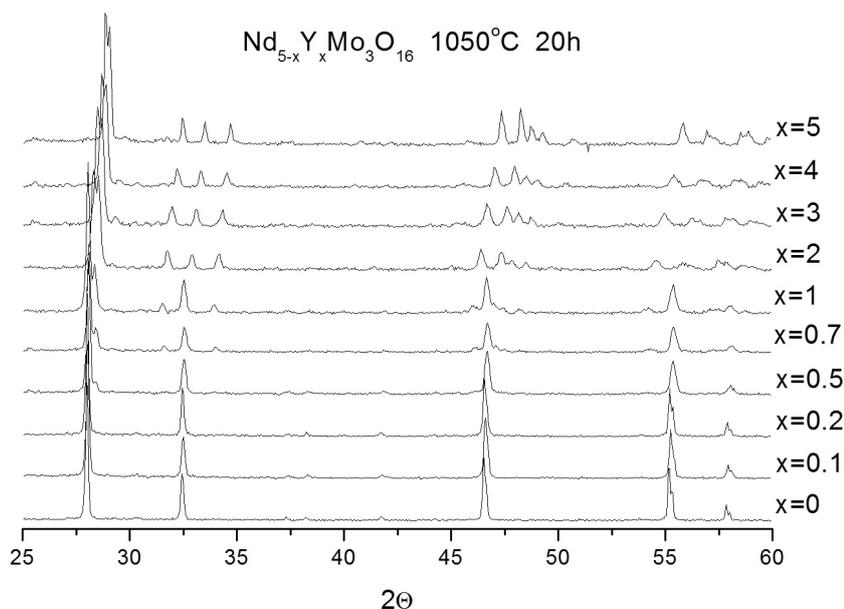


Рис. 1. Дифрактограммы образцов системы  $\text{Nd}_{5-x}\text{Y}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$  после прокаливании при  $1050^\circ\text{C}$  в течение 20 часов

Первая фаза имеет кубическую флюоритоподобную структуру  $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$  и существует до  $x = 2$ . Область гомогенности кубической фазы лежит до  $x = 0,5$ . При этом содержании иттрия в системе образуется вторая фаза, которая представляет собой твердый раствор с моноклинной структурой  $\text{Ln}_2\text{MoO}_6$  на основе дефектного молибдата иттрия. При  $x = 2$  исчезают рефлексы относящиеся к кубической фазе и в области составов до  $x = 5$  присутствует только моноклинная фаза. Двухфазная область составляет примерно 20 мол. %.

Уменьшение параметра решетки кубической фазы (рис. 2) согласуется с вхождением в структуру иона с меньшим ионным радиусом (для координационного числа 8 радиус  $\text{Nd}^{+3} = 1,109 \text{ \AA}$ ; радиус  $\text{Y}^{+3} = 1,019 \text{ \AA}$  [8]).

Уточнение структуры методом Ритвельда проведено для образца  $\text{Nd}_{4,85}\text{Y}_{0,15}\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$  (рис. 3.). В качестве исходной модели взята структура  $\text{CdTm}_4\text{Mo}_3\text{O}_{16}$  [9]. Факторы достоверности для последнего этапа уточнения составили:  $R_p = 4,41$ ;  $R_{wp} = 5,85$ ;  $R_{exp} = 7,15$ ;  $\chi^2 = 0,671$ ;  $R_B = 3,81$ ;  $R_f = 4,79$ . Молибдат неодима  $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$  имеет флюоритоподобную структуру с параметром ячейки в два раза большим, чем у флюорита  $a = 2a_f$  вследствие наличия катионов, которые значительно различаются размером и зарядом. В результате упорядочения ионов молибдена и образования ими тетраэдров  $\text{MoO}_4$ , нехарактерных для флюоритовой структуры, положение ионов неодима расщепляется на две позиции: LnI с координатами  $(x; 0,25; 0,25)$ , кратностью 12 и LnII с координатами  $(0; 0; 0)$  и кратностью 8. Обе позиции имеют кислородное окружение в виде деформированных в различной степени кубов.

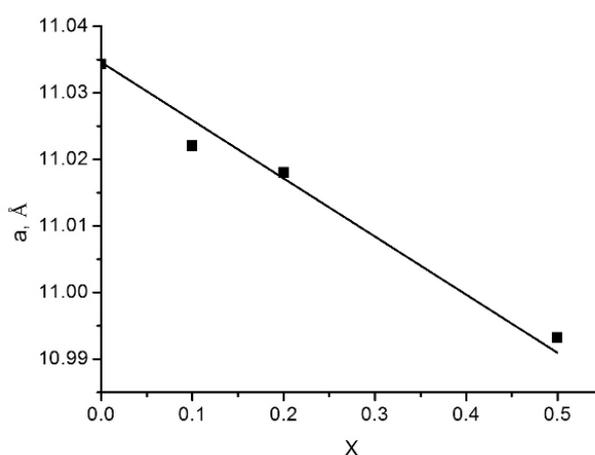


Рис. 2. Зависимость параметров элементарной ячейки от состава для образцов системы  $\text{Nd}_{5-x}\text{Y}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$

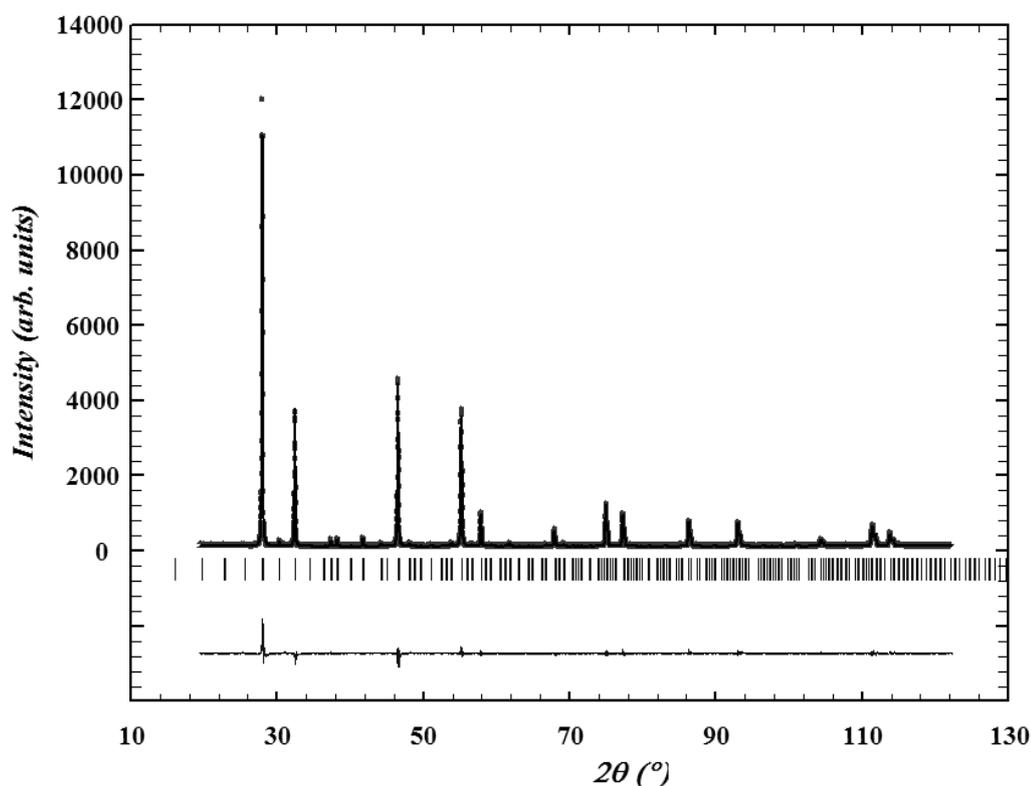


Рис. 3. Уточнение структуры образца  $\text{Nd}_{4,85}\text{Y}_{0,15}\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ .

Координаты атомов, заселенности и изотропные тепловые параметры приведены в табл. 1.

Таблица 1

Координаты атомов, заселенности и изотропные тепловые параметры для  $Nd_{4,85}Y_{0,15}Mo_3O_{16+\delta}$

Атом	x	Y	z	$B_{iso}$	Заселен.	Кратность
Nd1	0,0102(3)	0,25	0,25	0,21(5)	12	12
Y1	0,0102(3)	0,25	0,25	0,21(5)	0	
Nd2	0	0	0	1,59(14)	7.4	8
Y2	0	0	0	1,59(14)	0.6	
Mo	0	0,75	0,25	0,55(9)	12	12
O1	0,1195(13)	0,1195(13)	0,1195(13)	1,54(19)	16	16
O2	0,5816(16)	0,3639(11)	0,8249(13)	1,54(19)	48	48
O3	0,25	0,25	0,25	1,54(19)	0,7*	2

\*Значение получено согласно методу валентности связи

На этапе уточнения заселенности положений LnI и LnII ионами иттрия уставлено однозначное их размещение в положение LnII. Это распределение было зафиксировано и далее не уточнялось. Изотропные тепловые параметры уточнялись суммарно для каждого положения катионов и для всех атомов кислорода. Полученные значения хорошо согласуются с данными работы [10], основанными на дифракции нейтронов.

Согласно [7] полученные в окислительных условиях составы имеют сверхстехиометрический кислород по отношению к флюориту (отношение количества катионов к анионам во флюорите 4:8, в данных молибдатах РЗЭ – 8:16,5, что обеспечивает высокую ионную электропроводность. Как предполагалось в ряде работ [7, 10], дополнительный кислород располагается в октаэдрических пустотах кладки катионов. Из-за искажения данные пустоты разделяются на три типа [11]. Однако надежное уточнение заселенности атомов кислорода в этих позициях рентгеновскими методами затруднено ввиду его низкого содержания и малого атомного номера. Тем не менее, можно качественно оценить приемлемость позиций для размещения анионов  $O^{2-}$  с помощью метода валентности связи [12]. В табл. 2 приведены возможные позиции дополнительных атомов кислорода, сумма валентных усилий (BVS) и наименьшие расстояния до регулярных положений кислорода.

Таблица 2

Характеристики положений кислорода O3 в  $Nd_{4,85}Y_{0,15}Mo_3O_{16+\delta}$ .

Атом	Позиция	BVS	$R(O3 - O) \times Mult.$
O3_1	2a	1,41	2,492(14) x8
O3_2	6b	0,25	2,393(14) x8
O3_3	24h	0,68	1,935(15) x2
			2,472(15) x2
			2,356(14) x2

Согласно сумме валентных усилий наиболее выгодной позицией для размещения

дополнительного кислорода является положение 2a, которое, кроме того, наиболее удалено от кислорода регулярных положений. Как следствие, электростатическое взаимодействие пар кислород – кислород минимально.

Данные расчета валентных усилий для остальных ионов приведены в табл. 3. По сравнению с результатами расчета валентных усилий выполненных в работе [10] полученные отклонения меньше для всех частиц, кроме положения LnII. Отклонения для неодима составляет 8,6 %, а для иттрия 27,6 %, что больше условной величины устойчивости структуры (~20 %). Несмотря на то, что среднее межатомное расстояние в полиэдре LnII немного больше, чем для LnI, на распределение мелкого катиона  $Y^{3+}$  влияет большее искажение полиэдра LnII.

Таблица 3

Результаты расчета валентных усилий для атомов в  $Nd_{4,85}Y_{0,15}Mo_3O_{16+\delta}$ 

Позиция атома	Координационное число	$\langle R \rangle, \text{Å}$	BVS	Валентность	Отклонение, %
Nd1	9	2,497(5)	3,09(5)	3	3,1
Y1	9	2,497(5)	2,45(4)	3	18,3
Nd2	8	2,528(5)	2,74(4)	3	8,6
Y2	8	2,528(5)	2,17(3)	3	27,6
Mo	4	1,754(7)	6,05(11)	6	0,75
O1	8	2,345(6)	2,11(4)	2	5,6
O2	5	2,431(6)	2,04(6)	2	1,8
O3	6	2,6466(6)	1,411(3)	2	29,4

Межатомные расстояния приведены в табл. 4. По сравнению со значениями, полученными для монокристалла, при замещении неодима на иттрий с меньшим ионным радиусом происходит не только сжатие ячейки, но и несколько большее искажение полиэдров лантаноидов

В табл. 5 приведены данные удельной проводимости образцов с содержанием иттрия до  $x = 0,5$ .

Таблица 4

Межатомные расстояния для  $Nd_{4,85}Y_{0,15}Mo_3O_{16+\delta}$ 

Расстояние	Кратность	Значения	
Ln1 – O1	4	2,360(16)	2,369(1)*
Ln1 – O2	4	2,596(15)	2,573(2)*
Ln1 – O3	1	2,647(3)	
Ln2 – O1	2	2,301(15)	2,287(1)*
Ln2 – O2	6	2,603(14)	2,601(2)*
Mo – O	4	1,754(13)	1,777(2)*
O3 – Me	6	2,647(3)	

\*данные для монокристалла [13]

Таблица 5

Данные проводимости образцов системы  $Nd_{5-x}Y_xMo_3O_{16+\delta}$ 

T, °C	$\sigma, \text{мСм/см}$			
	x = 0	x = 0,1	x = 0,2	x = 0,5
400	0,022	0,042	0,067	0,035
500	0,16	0,18	0,29	0,19
600	0,82	0,79	1,28	0,77
700	2,83	2,79	4,26	2,76
$E_a$	0,91	0,80	0,79	0,83
lnA	4,60	3,04	3,94	3,89

При модифицировании наблюдается немонокотное изменение, как самой проводимости, так и энергии активации и логарифма предэкспоненциального фактора (lnA). Наибольшие значения проводимости и наименьшая энергия активации наблюдаются для образцов состава  $Nd_{4,8}Y_{0,2}Mo_3O_{16+\delta}$ . Этот результат согласуется с предыдущими исследованиями в подобных системах, в которых замещение одного редкоземельного элемента на другой, с меньшим ионным радиусом, приводило к максимуму проводимости примерно в середине области твердых растворов [14, 15]. Как известно, увеличение количества дефектов в кристаллической решетке увеличивает подвижность ионных носителей заряда. Концентрация дефектов для твердых растворов максимальна именно в середине области замещения, что приводит к облегчению миграции ионов. С дальнейшим увеличением содержания иттрия сжатие элементарной ячейки препятствует передвижению ионов, так как межузельное пространство уменьшается. Кроме того, согласно теории изоморфной смесимости [16], кристаллическая решетка становится более упорядоченной, что также негативным образом влияет на проводимость. Снижение проводимости образца с  $x = 0,5$  может быть также связано с появлением непроводящей моноклинной фазы.

**Выводы.** Методом рентгенофазового анализа изучено изоморфное замещение в системе  $\text{Nd}_{5-x}\text{Y}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ . Показано, что область существования кубической флюоритоподобной фазы лежит в пределах  $x = 0-2$ , однофазные образцы получены до  $x=0,5$ . Параметры ячейки закономерно уменьшаются с увеличением содержания иттрия. Уточнением структуры методом Ритвельда установлено, что введение иттрия приводит к искажению полиэдров LnI и LnII, причем атомы иттрия размещаются во втором положении. Методом валентности связи показано, что наиболее предпочтительной позицией для размещения сверхстехиометрического кислорода является положение 2a с октаэдрическим окружением атомами LnI. Проводимость молибдата неодима, модифицированного иттрием, повышается примерно в 1,5 раза, максимум достигается при содержании в твердом растворе 4 мол.% иттрия.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kountouros P. Defect chemistry, phase stability and properties of zirconia polycrystals / P. Kountouros, G. Petzow, R.H.J. Hannink // Science and technology of zirconia V. – U.S.A, Lancaster: Technomic Publishing Company, 1993. – P. 30–48.
2. Meriani S. Features of the Ceria-Zirconia systems / S. Meriani // Materials Science and Engineering: A. – 1989. – Vol. 109. – С. 121–130.
3. Sol-gel synthesis and ionic conductivity of oxyapatite-type  $\text{La}_{9,33+x}\text{Si}_6\text{O}_{26+1,5x}$  / Wei Liu et al. // J. Power Sources. – 2013. – Vol. 235. – P. 62–66.
4. New anionic conducting fluorides / J.M. Reau et al. // Electrochimica Acta. – 1977. – Vol. 22, №. 7. – P. 761–765.
5. Cheetham A.K. Defect structure of calcium fluoride containing excess anions / A.K. Cheetham, B.E.F. Fender, M.J. Cooper // J. Phys. C: Solid St. Phys. – 1971. – Vol. 4. – P. 3107–3121.
6. Kim K.C. Oxygen diffusion in  $\text{UO}_{2-x}$  / K.C. Kim, D.R. Olander // Journal of Nuclear Materials. – 1981. – Vol. 102, № 1-2. – P. 192–199.
7. Tsai M. Oxide Ion Conductivity in  $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16-x}$  (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd;  $x \sim 0.5$ ) with a Fluorite-Related Structure / M. Tsai, M. Greenblatt, W. McCarroll // Chem. Mater. – 1989. – Vol. 1 (2). – P. 253–259.
8. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R.D. Shannon // Acta Crystallogr. A. – 1976. – Vol. 32. – P.751–767.
9. Faurie J.P. Étude des phases  $\text{MLn}_4\text{Mo}_3\text{O}_{16}$  et  $\text{M}'\text{Ln}_6\text{Mo}_4\text{O}_{22}$  (M= Cd; M'= Ca, Sr) de structure dérivé de la fluorine par magnétochimie, luminescence cristalline, spectroscopie infrarouge, et radiocristallographie. Hypothèse structurale pour la phase  $\text{CdTm}_4\text{Mo}_3\text{O}_{16}$  / J.P. Faurie, R. Kohlmuller // Rev. Chim. Miner. – 1971. – Vol. 8. – P. 241–276.
10. Preparation and structural study from neutron diffraction data of  $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ , / M.J. Martínez-Lope et al. // Solid State Chem. – 2010. – Vol. 183. – P. 2974 – 2978. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2010.10.015>
11. Structure of compound  $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$  exhibiting mixed electronic-ionic conductivity / Antipin A.M. et al. // Crystallography Reports. – 2015. – Vol. 60, № 5. – P. 640–648.
12. Brown I. D. Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the inorganic crystal structure database / I.D.Brown, D. Altermatt //Acta Crystallographica Section B: Structural Science. – 1985. – Vol. 41, № 4. – P. 244–247.
13. Crystal structure of the oxygen conducting compound  $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ . / A. Alekseeva et al. // Z. Kristallogr. 2012. – Vol. 227. – P. 869–875.
14. Crystal structure and electrical conductivity of  $\text{Nd}_{5-x}\text{Sm}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16}$  solid solutions / Chebyshev K. et al. // Inorganic Materials. – 2015. – Vol. 51, N 10. – P. 1033–1038.
15. Orlova E.I. Synthesis and electrophysical properties of some rare-earth molybdates with fluorite-like structure of the  $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$  type / E.I. Orlova, E.P. Kharitonova, V.I.Voronkova // Crystallography Reports. – 2017. – Vol. 62., N 3. – P. 469–473.
16. Урусов В.С. Теория изоморфной смесимости / В.С. Урусов. – М.: Наука, 1977. – 251 с.

*Поступила в редакцию 18.12.2017 г.*

SYNTHESIS AND REFINEMENT OF THE STRUCTURE OF NEODYMIUM MOLYBDATE  
MODIFIED WITH YTTRIUM.

*K.A. Chebyshev, E.I. Getman, A.V. Ignatov, L.V. Pasechnik, N.I. Selikova,*

Isomorphous substitution in the  $Nd_{5-x}Y_xMo_3O_{16+\delta}$  series was studied by X-ray analysis. It is established that the cubic fluorite-like phase exists within the limits  $x = 0 - 2$ , single-phase samples were obtained up to  $x = 0.5$ . Refinement of the structure by Rietveld's method shows that the introduction of yttrium leads to a regular decrease in the cell parameter and distortion of the rare-earth polyhedra. The preferred position for placement of overstoichiometric oxygen is determined by the bond valence method. Conductivity increases by approximately 1.5 times of magnitude due to modification of neodymium molybdate with yttrium.

**Keywords:** molybdates of rare earth elements; X-ray powder diffraction; solid solution; limits of substitution; structure refinement.

**Чебышев Константин Александрович**

ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет»,  
научн. сотр. кафедры неорганической химии;  
ул. Университетская, 24, г. Донецк, 83001.  
E-mail: [kostya.chebyshev@ua.fm](mailto:kostya.chebyshev@ua.fm)  
Тел.: +38 095 061 79 07

**Chebyshev Konstantin Aleksandrovich**

Donetsk National University, Researcher, Department  
of Inorganic Chemistry  
Universitetskaya, 24, Donetsk, 83001.  
E-mail: [kostya.chebyshev@ua.fm](mailto:kostya.chebyshev@ua.fm)  
Tel.: +38 095 061 79 07

**Гетьман Евгений Иванович**

д-р хим. наук, профессор;  
ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет»,  
кафедра неорганической химии.  
E-mail: [gtmn@i.ua](mailto:gtmn@i.ua)  
Тел.: +38 066 434 63 21

**Get'man Eugeny Ivanovich**

Doctor of Chemistry, Professor,  
Donetsk National University, Department of Inorganic  
Chemistry  
E-mail: [gtmn@i.ua](mailto:gtmn@i.ua)  
Tel.: +38 066 434 63 21

**Игнатов Алексей Владимирович**

канд. хим. наук, доцент;  
ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет»,  
доцент кафедры неорганической химии  
E-mail: [8051978@gmail.com](mailto:8051978@gmail.com)  
Тел.: +38 095 318 22 38

**Ignatov Aleksey Vladimirovich,**

Candidate of Chemical Sciences,  
Donetsk National University, associate professor  
at the Department of Inorganic Chemistry  
E-mail: [8051978@gmail.com](mailto:8051978@gmail.com)  
Tel.: +38 095 318 22 38

**Пасечник Людмила Валентиновна**

ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет»,  
ст. научн. сотр. кафедры неорганической химии.  
E-mail: [lyudmilaps50@yandex.ru](mailto:lyudmilaps50@yandex.ru)  
Тел.: +38 050 174 27 05

**Pasechnik Lyudmila Valentinovna**

Donetsk National University, Senior Researcher  
at the Department of Inorganic Chemistry.  
E-mail: [lyudmilaps50@yandex.ru](mailto:lyudmilaps50@yandex.ru)  
Tel.: +38 050 174 27 05

**Селикова Нелля Ивановна**

ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет»,  
ст. научн. сотр. кафедры неорганической химии  
Тел.: +38 095 186 00 84

**Selikova Nellya Ivanovna**

Donetsk National University, Senior Researcher  
at the Department of Inorganic Chemistry  
Tel.: +38 095 186 00 84

УДК 543.257.1:678-13

**ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРОВ  
СОПОЛИМЕРОВ МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА С ВИНИЛАЦЕТАТОМ**© 2017. *Н.О. Шевчук, Т.В. Крюк, Т.Г. Тюрина*

Изучено поведение сополимеров малеинового ангидрида с винилацетатом в водных растворах. Методом потенциометрического титрования установлено, что при растворении в воде при температуре  $\leq 80$  °С гидролиз ацетатной группы не протекает. Константы диссоциации двух карбоксильных групп гидролизованного звена малеинового ангидрида в сополимере равны соответственно  $1,4 \cdot 10^{-5}$  и  $3,4 \cdot 10^{-9}$ . Модификация сополимеров алифатическими аминами и сульфаниламидом приводит к резкому уменьшению кислотных свойств звеньев малеинового ангидрида, что может быть связано с перераспределением электронной плотности на атомах кислорода в –COOH группе амидированных образцов.

**Ключевые слова:** сополимер; малеиновый ангидрид; винилацетат; гидролиз; константа диссоциации; потенциометрическое титрование.

**Введение.** Сополимеры (СПЛ) на основе малеинового ангидрида (МА) находят применение в различных областях промышленности: входят в состав буровых растворов [1], используются как опорный материал в 3D печати [2], диспергаторы для пигментов [3], стабилизаторы в дерматологических [4] и косметических композициях [5], лекарства или носители лекарственных средств [6]; рекомендовано их использование в качестве пластификаторов для бетонных смесей [7], аттенуаторов в фотопечати [8]. Многие из этих применений сополимеров малеинового ангидрида зависят от их состава, который легко определяется методом потенциометрического титрования в водных средах, где блоки МА трансформируются в звенья малеиновой кислоты, способной к ионизации карбоксильных групп.

Диссоциация гидролизованных сополимеров малеинового ангидрида изучалась многими исследователями. Некоторыми авторами показано, что в водном растворе сополимеры МА ведут себя как слабые двухосновных поликислоты [9, 10]. В других исследованиях найдено, что оттитровывается только одна из групп –COOH гидролизованного звена МА [11], а последовательное титрование первой и второй карбоксильной группы в структурной единице СПЛ наблюдается в присутствии солей, кислот при высокой ионной силе раствора [12] или концентрации полимера в растворе [13]. Необходимо учитывать также способность к гидролизу сомономера, в частности, винилацетата (ВА). Известно, например, что кислотный гидролиз при повышенных температурах приводит к омылению ацетатной группы ВА с последующими деацетилизацией и лактонизацией [14].

С целью выбора оптимальных условий анализа сополимеров малеинового ангидрида с винилацетатом методом потенциометрии было изучено влияние условий гидролиза, природы титранта на результаты титрования СПЛ в водной среде, а также проведено определение констант диссоциации звена МА в сополимере.

**Экспериментальная часть.** Мономеры, инициатор и растворители очищались известными методами [15–17] до содержания основного вещества 99,98 %) Сополимеризация проводилась в растворе 1,4-диоксана при соотношении мономеров 1 : 1 и суммарной их концентрации 2 моль/л. В качестве инициатора использовались пероксид бензоила (1 мас. % =  $8,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л). Мономеры, инициатор и растворитель

дозировались весовым способом. Полимеризационная смесь заливалась в ампулы и продувалась аргоном, после чего помещалась в термостат, в котором поддерживалась температура  $60 \pm 0,1$  °С. При достижении заданной степени конверсии процесс прерывался охлаждением и последующим высаживанием смеси в пятикратный объем высадителя, в качестве которого использовался петролейный эфир. Высаженный сополимер сушился в вакууме до постоянной массы.

Потенциометрическое титрование проводилось с использованием иономера И-160МИ со стеклянным электродом ЭС-10603 и хлорсеребряным электродом ЭСр-10103 в качестве индикаторного и электрода сравнения. В качестве титранта водных полимерных растворов использовался 0,1 н р-р КОН или NaOH, титр стандартизировался по янтарной кислоте [18]. Точка эквивалентности уточнялась методом дифференцирования, при котором конечной точке титрования соответствует точка пересечения двух ветвей кривой второй производной ( $\Delta^2\text{pH}/\Delta V^2$ ) с осью абсцисс.

Расчет модельных структур звеньев сополимера МА–ВА и продуктов его амидирования проводился с использованием метода РМ6 (MOPAC 2012 [19]), с полной оптимизацией в газовой фазе.

**Результаты и их обсуждение.** При растворении СПЛ в воде, как было отмечено выше, звено малеинового ангидрида гидролизуется до звена дикарбоновой кислоты; при этом в сополимере МА–ВА присутствует группа  $-\text{OCOCH}_3$  винилацетата, которая также может подвергнуться гидролизу [9], поэтому выбор условий растворения, при которых будет гидролизоваться только цикл МА, требует тщательного подхода. Описанные в литературе процедуры проведения гидролиза и титрования водного раствора сополимера МА–ВА щелочными растворами отличаются и по методикам растворения навески и по процедуре процесса титрования. Так, при титровании водного раствора МА–ВА используют раствор NaOH с концентрацией 0,1 н [9], 0,5 н [20], 1 н [21]. При этом в работе [20] реакцию проводят в атмосфере азота. В ряде работ [9, 14] отмечается, что скорость раскрытия ангидридных колец в водной среде обусловлена скоростью растворения сополимера, т.е. гидролиз звена МА происходит при температурах 40–50 °С. При этом гидролиз ацетатных групп протекает значительно медленнее и требует повышения температуры до 90–100 °С [14]. Кроме того, при изучении сополимеров МА с N-винилпироллидоном [22] было отмечено, что на результаты титрования влияет природа катиона. При титровании этих сополимеров NaOH наблюдается четкий перегиб на кривых или пик 1-ой производной в точке полунейтрализации, тогда как КОН дает размытый перегиб при меньшем объеме титранта.

Учитывая имеющиеся в литературе данные и опыт [23], был отработан следующий способ подготовки сополимера к титрованию: навеску массой, достаточной для проведения анализа ( $\approx 0,03$  г), растворяли в 50 мл бидистиллята, который подвергали кипячению непосредственно перед титрованием. Для растворения сополимеров МА–ВА в воде при комнатной температуре требовалось несколько часов, при 50 °С сополимер растворялся в течение 1 ч, при 80 °С – в течение 20 мин. После полного растворения навески раствор охлаждали до комнатной температуры и титровали 0,1 н раствором щелочи (KOH, NaOH). Титрант приливали порциями по 0,1 мл; равновесие после добавления титранта устанавливалось в течение 1 мин и до 5 мин вблизи точки эквивалентности, которую наблюдали при значениях pH, равных 6,5–7,0.

Кривые потенциометрического титрования сополимера МА–ВА приведены на рис. 1, 2. Как видно из них, зависимости  $\text{pH} = f(V_{\text{щелочи}})$  характеризуются двумя скачками титрования. На дифференциальной кривой наблюдается двойное пересечение

с осью абсцисс (рис. 1, б, 2, б). Второй перегиб выражен очень слабо. Совмещение интегральных и дифференциальных зависимостей, полученных с использованием в качестве титранта KOH и NaOH (рис. 1, 2) показывает, что их характер для различных образцов сополимера МА–ВА при одной температуре слабо зависит от природы катиона титранта ( $K^+$  и  $Na^+$ ).

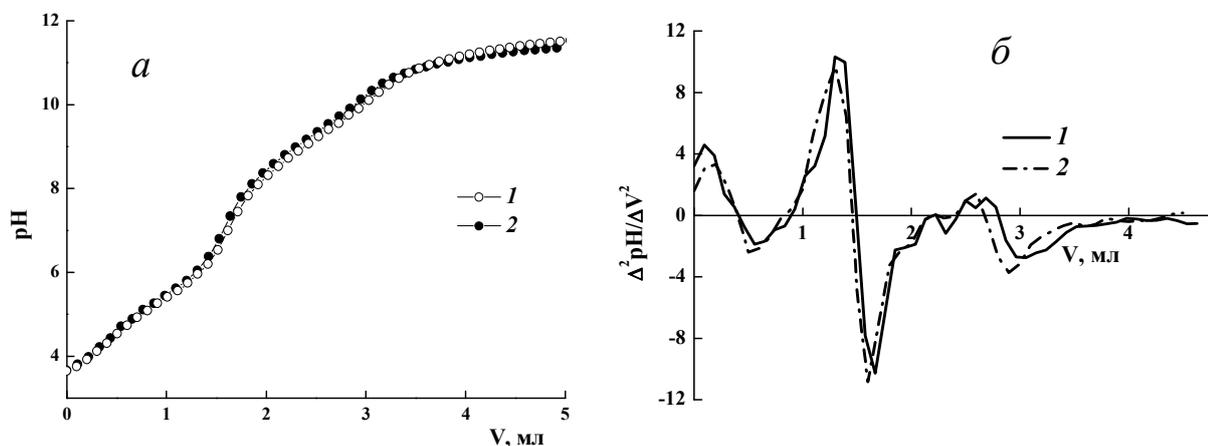


Рис. 1. Кривые потенциметрического титрования сополимера МА–ВА, гидролизованного при 80 °С : а – исходная кривая; б – ее вторая производная. Титрант: 1 – KOH, 2 – NaOH.

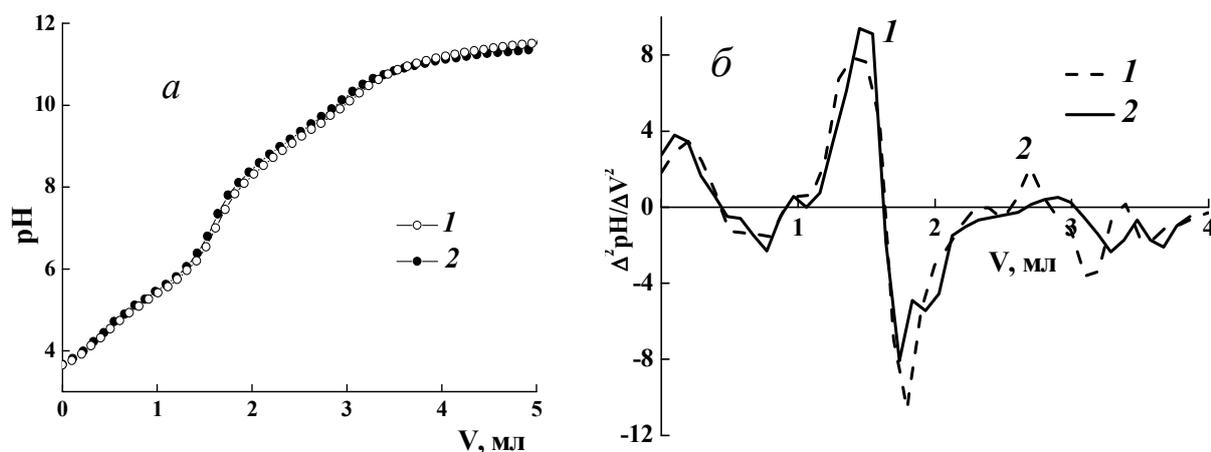


Рис. 2. Кривые потенциметрического титрования сополимера МА–ВА, гидролизованного при 50 °С : а – исходная кривая; б – ее вторая производная. Титрант: 1 – KOH, 2 – NaOH

Поскольку в водной среде одновременно может протекать постадийная диссоциация карбоксильных групп звена малеинового ангидрида и гидролиз ацетатных групп винилацетатного звена сополимера МА–ВА, то наличие второго перегиба на потенциметрической кривой может быть связано либо с последовательной нейтрализацией групп  $-COOH$  (как утверждают авторы [9, 20]), либо с титрованием гидролизованной ацетатной группы сополимера.

Теоретический анализ возможных причин наличия второго скачка приводит к таким предварительным выводам. На кривой титрования многоосновных кислот имеется несколько скачков, если константы первой и второй ступеней ( $K_1$ ,  $K_2$ ) сильно отличаются друг от друга [24]. Перегибы четко выделяются, если соотношение  $K_1/K_2 \geq 10^4$ . Кислоты, у которых это отношение меньше  $10^4$ , титруются как

одноосновные. Для сополимеров малеиновой кислоты аналогом кислотного звена является янтарная кислота, у которой отношение констант диссоциации равно 19,2 [25], исходя из чего при потенциометрическом титровании в водном растворе сополимера МА–ВА должна предположительно оттитровываться только одна группа –COOH. В то же время, введение заместителей в состав молекулы янтарной кислоты приводит к резкому возрастанию соотношения  $K_1/K_2$ , как, например, в случае  $\alpha$ ,  $\beta$ -диэтилянтарной кислоты ( $K_1/K_2 \sim 10^3$  [26]). Дополнительного перегиба при титровании уксусной кислоты, которая может выделиться при гидролизе звена ВА до винилового спирта в жестких условиях (длительный перегрев), ожидать не следует, поскольку она имеет  $pK$  4,75 [25], что близко к ожидаемому  $pK_1$  звена МА [21]. Дополнительным подтверждением отсутствия гидролиза звена ВА служит равенство объемов титранта, израсходованных на титрование первой и второй карбоксильной группы гидролизованного СПЛ.

Константы, соответствующим первой и второй ступеням диссоциации –COOH групп, входящих в состав звена сополимера МА–ВА, определялись обработкой данных потенциометрического титрования в координатах уравнений [21]:

$$pH = pK_1 + \lg\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right), \quad 0 \leq \alpha \leq 1 \quad (1)$$

$$pH = pK_2 + \lg\left(\frac{\alpha-1}{2-\alpha}\right), \quad 1 < \alpha \leq 2 \quad (2)$$

где  $pK_1$  и  $pK_2$  – отрицательный десятичный логарифм первой и второй констант диссоциации соответственно;  $\alpha$  – степень диссоциации.

Степень диссоциации рассчитывалась по формуле [9]:

$$\alpha = \frac{C_{H^+} + C_{ROH} - C_{OH^-}}{C_{MA-BA}} \quad (3)$$

где  $C_{H^+}$  и  $C_{OH^-}$  – концентрации ионов  $H^+$  и  $OH^-$  соответственно, моль/л;  $C_{ROH}$  – концентрация титранта, моль/л;  $C_{MA-BA}$  – концентрация сополимера, моль/л.

На рис. 3 представлены зависимости, построенные в координатах уравнений (1) и (2). Для различных образцов СПЛ получена линейная зависимость в диапазоне  $0 < \alpha < 1$  и  $1 < \alpha < 2$ , что свидетельствует о последовательной нейтрализации первой и второй карбоксильной группы звена малеинового ангидрида. Значения  $pK_1$  и  $pK_2$ , найденные графическим способом как отрезки, отсекаемые на оси ординат прямой, полученной в координатах уравнений (1) и (2). Соответствующие им константы диссоциации сополимера представлены в табл. 1.

Экспериментальные значения  $pK_1$  и  $pK_2$  хорошо совпадают с литературными

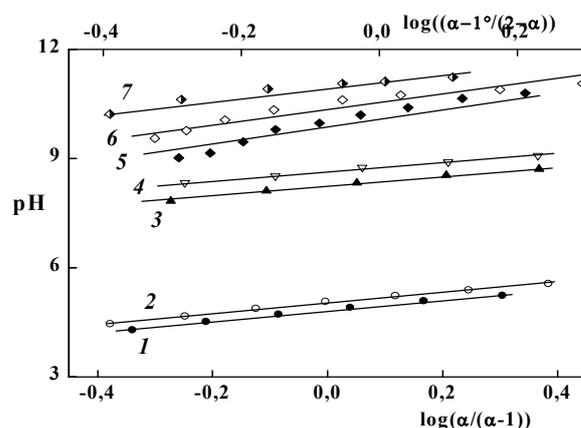


Рис. 3. Зависимость pH от  $\lg\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right)$  (1, 2, 5-7) и  $\lg\left(\frac{\alpha-1}{2-\alpha}\right)$  (3, 4) сополимеров МА–ВА (1–4) и продуктов их амидирования ЭА (5), СА (6), ПА (7) при температуре 60 °С в течение 1 ч (5, 7) и 5 ч (6). Титрант: 1, 3, 5-7 – NaOH, 2, 4 – KOH. Температура гидролиза 50 °С

данными для сополимера МА–ВА, при одинаковом титранте и концентрации поликислоты (4,85 и 8,70 [21] – аналогичные условия титрования; 4,2 и 7,3 [27] – титрование LiOH). Из результатов, представленных в табл. 1, следует, что величина соотношения  $K_1/K_2$  для сополимера изменяется в пределах  $(4,0–5,3) \cdot 10^3$ . Максимальное значение получено в случае титрования раствором NaOH сополимера, гидролизованного при 50 °С. Однако даже максимальная величина отношения  $K_1/K_2$  ( $5,3 \cdot 10^3$ ) меньше  $10^4$ . Эта величина, полученная при обработке экспериментальных результатов титрования, объясняет причину появления «смазанного» второго перегиба и крайне слабо проявляющегося второго максимума на интегральных и дифференциальных кривых титрования соответственно. Точка пересечения дифференциальной кривой 2-го порядка с осью абсцисс, соответствующая наиболее четко выраженному скачку потенциала, является точкой его полунейтрализации, что согласуется с данными публикаций [14, 20].

Таблица 1

Константы диссоциации, определенные для сополимера МА–ВА ( $S = 74,3 \% ^1$ ,  $M = 29700 \text{ Da} ^2$ )

Титрант	Температура гидролиза, °С	$pK_1$	$\overline{pK_1}$	$pK_2$	$\overline{pK_2}$	$K_1/K_2 \cdot 10^{-3}$	$\overline{K_1/K_2} \cdot 10^{-3}$
КОН	50	5,054	4,895	8,710	8,438	4,53	4,5 ± 0,3
		5,032		8,659		4,24	
		4,946		8,626		4,79	
	80	4,735	4,765	8,345	8,326	4,07	3,7 ± 0,4
		4,794		8,306		3,25	
NaOH	50	5,017	4,912	8,744	8,578	5,33	4,7 ± 0,6
		4,806		8,412		4,04	
		4,843		8,460		4,14	
	75	4,853	4,848	8,559	8,510	5,08	4,6 ± 0,5

Примечание: <sup>1</sup> S – степень конверсии мономерной смеси; <sup>2</sup> M – молекулярная масса сополимера

Значения  $pK_1$  достаточно близки для всех вариантов подготовки раствора сополимеров и титранта, а при титровании NaOH они практически совпадают вне зависимости от температуры гидролиза. При титровании КОН отмечается снижение величин  $pK_1$ ,  $pK_2$ , а также и соотношения  $K_1/K_2$  с ростом температуры гидролиза.

Совмещение интегральных и дифференциальных кривых, полученных с использованием обоих титрантов, представленное на рис. 1, 2, наглядно показывает, что характер кривых титрования образцов сополимера МА–ВА, характеризующихся практически одинаковыми молекулярными массами, при одной температуре незначительно зависит от природы титранта. Тем не менее, исходя из данных табл. 1, титрантом, дающим более стабильные результаты, следует считать NaOH. Также практически полное наложение кривых титрования сополимеров, гидролизованных при 50 и 80 °С (рис. 1, 2), указывает на то, что в процессе растворения сополимеров МА–ВА при температуре не выше 80 °С гидролиз ацетатной группы не протекает. Это соответствует данным работ [9, 14].

При модификации сополимеров малеинового ангидрида с винилацетатом аминокислотными производными, а именно: N–этиламино (ЭА), N–пропиламино (ПА) и сульфаниламидом (СА), на кривых титрования отсутствует второй перегиб, точка эквивалентности достигается при меньшем объеме раствора щелочи (рис. 4). Это указывает на наличие одной карбоксильной группы в звене амидированного сополимера.

Зависимость величины рН от степени диссоциации модифицированных аминами сополимеров (рис. 4) описывается уравнением (1), то есть амидированные образцы, как и следовало ожидать, характеризуются наличием одной константы диссоциации. Величины  $K$  находятся в пределах  $0,12-8,13 \cdot 10^{-11}$ , что на 5-6 порядков ниже константы диссоциации по первой ступени исходного сополимера ( $1,4 \cdot 10^{-5}$ ). С ростом числа алкильных заместителей у атома азота основность аминоксодержащих СПЛ возрастает:  $pK$  полимеров, модифицированных N-этиламино, меньше по сравнению с образцами, модифицированными N-пропиламино. Сополимеры, амидированные сульфаниламидом, проявляют в большей степени кислотные свойства, чем модифицированные алифатическими аминами (табл. 2). Такие изменения кислотно-основных свойств связаны с перераспределением электронной плотности на атомах кислорода в карбоксильной группе звена модифицированного малеинового ангидрида (табл. 3). Несоответствие в данном ряду (по значениям  $pK$ ) наблюдаются для модифицированных сульфаниламидом образцов СПЛ, в которых все звенья МА преобразованы в звенья циклического амида (табл. 2).

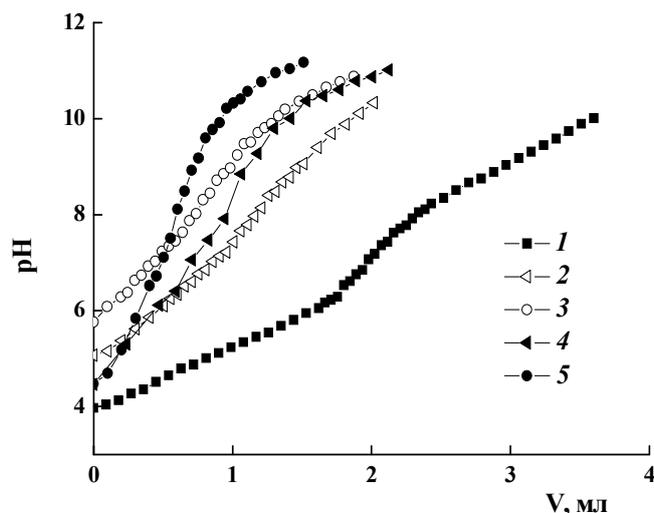


Рис. 4. Кривые потенциметрического титрования сополимера МА–ВА (1) и продуктов их амидирования N-этиламино (2), N-пропиламино (3), сульфаниламидом (4, 5). Режим амидирования: 60 °С, 1 ч (2–4), 90 °С, 1 ч (5)

Таблица 2

Значения  $pK$  сополимеров МА–ВА, модифицированных аминами

Амин	Условия амидирования		СПЛ		Доля полуамидных звеньев в СПЛ	Доля немодифицированного СПЛ	$pK$
	Т, °С	время, ч	S, %	M, Da			
ЭА	60	1	59,1	22300	0,62	–	10,08
ПА	60	1	61,1	22500	0,63	–	10,91
СА	60	1	59,1	22300	0,82	–	10,46
	90	1	59,1	22300	0,45	–	9,71
	60	5	61,1	22500	0,69	0,31	10,03
	90	1	61,1	22500	0,73	0,27	9,90
	90	5	61,1	22500	0,96	0,04	10,55
	90	5	74,3	29700	0,69	0,31	9,92

Таблица 3

Заряд на атомах карбоксильной группы в исходном и амидированном сополимерах (расчет РМ6)

Образец СПЛ	>C=	=O	–O–	–H
Без добавок аминов	0,3139	–0,3484	–0,3129	0,2489
Модифицированный ЭА	0,3123	–0,3544	–0,3127	0,2462
Модифицированный ПА	0,3095	–0,3525	–0,3193	0,2437
Модифицированный СА	0,3110	–0,3672	–0,2989	0,2480

**Выводы.** Методом потенциометрии проведены исследования водных растворов сополимеров малеинового ангидрида с винилацетатом. Установлено, что при температурах растворения сополимера  $\leq 80$  °С гидролизу подвергаются только звенья малеинового ангидрида. Полученные значения констант диссоциации  $K_1 = 1,4 \cdot 10^{-5}$  и  $K_2 = 3,4 \cdot 10^{-9}$  характеризуют звенья малеиновой кислоты в гидролизованном сополимере как слабую двухосновную кислоту. Показано, что на результаты потенциометрического титрования слабо влияет природа катиона титранта ( $K^+$ ,  $Na^+$ ). При этом более воспроизводимые результаты дает использование NaOH. Модификация сополимеров алифатическими аминами и сульфаниламидом приводит к резкому уменьшению кислотных свойств карбоксильной группы в амидированных звеньях малеинового ангидрида сополимеров.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Акчурина Д. Х. Новый полимер для буровых растворов / Д. Х. Акчурина, Ю. И. Пузин, Г. Г. Ягафарова // Башкирский хим. журнал. – 2014. – Т. 21, № 3. – С. 124-128.
2. Пат. US 8822590 B2. Maleic anhydride copolymers as soluble support material for fused deposition modelling (FDM) printer / F. Hermes, S. Bernhardt, D. Poppe [et al.]. – Заявл. 28.11.2013; опубл. 02.09.2014. – 9 с. – Режим доступа : <https://worldwide.espacenet.com>.
3. Пат. US 9416280 B2. Styrene-maleic anhydride based dispersant in a coating or ink / S. N. Richards. – Заявл. 27.05.2010; опубл. 16.08.2016. – 8 с. – Режим доступа : <https://worldwide.espacenet.com>.
4. Пат. US 7803354 B2. Cosmetic and/or dermatological use of a composition comprising at least one oxidation-sensitive hydrophilic active principle stabilized by at least one maleic anhydride copolymer / V. Biatry. – Заявл. 01.01.2004; опубл. 28.09.2010. – 12 с. – Режим доступа : <https://worldwide.espacenet.com>.
5. Заявка WO 2007059829 A1. Hair-setting composition containing derivatized maleic anhydride polymer and a nonionic homopolymer or copolymer of vinylpyrrolidone / T. Knappe, R. Scheffler, V. Scheunemann. – Заявл. 31.05.2007. – 10 с. – Режим доступа : <https://worldwide.espacenet.com>.
6. Biomedical applications of maleic anhydride copolymers / I. Popescu, D. M. Suflet, I. M. Pelin, G. Ch. Chitanu // Rev. Roumaine de Chim. – 2011. – Vol. 56, No 3. – P. 173-188.
7. Синтез и исследование производных сополимера стирола и малеинового ангидрида в качестве пластификаторов для бетонных смесей / К. П. Петрунина, Д. Н. Хризанфоров, Ф. Б. Балабанова, Я. Д. Самуилов // Вестник технологического университета. – 2017. – Т. 20, № 1. – С. 65-67.
8. Заявка WO 03003117 A1. Half esters of isobutylene/maleic anhydride copolymer as attenuators of photographic film development / A. F. Fehervari, W. L. Grimm. – Заявл. 03.01.2003. – 10 с. – Режим доступа : <https://worldwide.espacenet.com>.
9. Behaviour of the poly(maleic anhydride-co-vinyl acetate) copolymer in aqueous solutions / G. Nemtoi, C. Beldie, C. Tircolea [et al.] // Eur. Polymer J. – 2001. – Vol. 37, No 4. – P. 729-735.
10. Behavior of nonalternating maleic acid copolymers in aqueous solution / G. C. Chitanu, M. Rinaudo, J. Desbrieres [et al.] // Langmuir. – 1999. – Vol. 15, No 12. – P. 4150-4156.
11. Ohno N. Conformational transition of the copolymer of maleic acid and  $\alpha$ -methylstyrene in aqueous solution / N. Ohno // Polymer J. – 1981. – Vol. 13. – P. 719-726.
12. Amphiphilic maleic acid-containing alternating copolymers. 1. Dissociation behavior and composition / E. Sauvage, D. A. Amos, B. Antalek [et al.] // J. Polymer Sci., Part B: Polymer Physics. – 2004. – Vol. 42. – P. 3571-3583.
13. Reinhardt S. Werner Investigations on the dissociation behaviour of hydrolyzed alternating copolymers of maleic anhydride and propene. I. Potentiometric titrations / S. Reinhardt, V. Steinert, K. Werner // Eur. Polym. J. – 1996. – Vol. 32, No 8. – P. 935-938.
14. Душек К. К вопросу о гидролизе сополимера винилацетата с малеиновым ангидридом / К. Душек, И. Клабан, Я. Копецка // Высокомолекулярные соединения. – 1962. – Т. 4, № 10. – С. 1595-1603.
15. Chitanu G. C. Synthesis and characterization of maleic anhydride copolymers and their derivatives. 2. New data on the copolymerization of maleic anhydride with vinyl acetate / G. C. Chitanu, I. Popescu, A. Carpov // Rev. Roumaine de Chim. – 2006. – Vol. 51, No 9. – P. 923-929.
16. Ratzsch M. Fotopolymerisation von styren mit maleinsaeureanhydrid / M. Ratzsch, G. Schicht, M. Arnold [et al.] // Chemische Zvesti. – 1984. – Vol. 38, No 6. – P. 823-838.
17. Guven G. Complex-radical copolymerization of N-vinylpyrrolidone with isostructural analogs of maleic anhydride / G. Guven, Z. M. O. Rzaev // Polymer Bul. – 2008. – Vol. 60. – P. 741-752.

18. Сусленникова В. М. Руководство по приготовлению титрованных растворов / В. М. Сусленникова, Е. К. Кисилева. – Л. : Химия, 1978. – 183 с.
19. MOPAC2012, J. J. P. Stewart, Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs, CO, USA, <http://OpenMOPAC.net> (2012).
20. Nagasawa M. A Chain Model for Polyelectrolytes. V. A Study of the Effects of Local Charge Density / M. Nagasawa, S. A. Rice // J. Amer. Chem. Soc. – 1960. – Vol. 82, No 19. – P. 5070-5076.
21. Monobe K. Studies on the electrochemical properties of copolymers of maleic acid. I. Potentiometric Titration at Low Ionic Strength / K. Monobe // Rev. Phys. Chem. Japan. – 1960. – Vol. 30, No 2. – P. 138-144.
22. Csakvari E. Physico-chemical studies of polymeric carriers. 3. Potentiometric titration behavior of poly(*n*-vinyl-pyrrolidone-co-maleic acid) / E. Csakvari, M. Azori, F. Tudos // Polymer Bul. – 1984. – Vol. 11. – P. 437-442.
23. Зайцев С. Ю. Синтез сополимеров N-винилпирролидона для гелевых полимерных пленок биомедицинского назначения / С. Ю. Зайцев, Т. Г. Тюрина, В. В. Зайцева // Ветеринария, зоотехния и биотехнология. – 2015. – № 8. – С.64-69.
24. Крешков А. П. Аналитическая химия неводных растворов / А. П. Крешков. – М. : Мир, 1982. – 256 с.
25. Общая органическая химия / Под ред. Д. Бартона, У. Д. Оллиса Т. 4. Карбоновые кислоты и их производные. Соединения фосфора / Под ред. О. И. Сазерленда. – М. : Химия, 1983. – 728 с.
26. Gane R. Electrometric titration curves of dibasic acids. Part IV. Corrections for interionic effects and for solvent electrostriction. First and second dissociation constants of some *n*-paraffin бщ-dicarboxylic acids, alkyl- and dialkyl-malonic acids, *s*-di- and -tetra-alkylsuccinic acids, *v*-alkyl- and *vv*-dialkyl-glutaric acids, and cyclic 1 : 1-di-acetic acids. Remarks on the configurations and molecular dimensions of these acids in dilute aqueous solution / R. Gane, C. R. Ingold // J. Chem. Soc. – 1931. – P. 2153-2169.
27. Influence of the comonomer on the dissociation of some alternating maleic acid copolymers / I. Popescu, D. M. Suflet, I. M. Pelin, M. I. Popa // J. Macromol. Sci., Part B: Physics. – 2012. – Vol. 51. – P. 590-604.

Поступила в редакцию 25.10.2017 г.

#### POTENTIOMETRIC STUDY OF SOLUTIONS OF MALEIN ANHYDRIDE WITH VINYL ACETATE COPOLYMERS

*N.O. Shevchuk, T.V. Kryuk, T.G. Tyurina*

The behavior of maleic anhydride and vinyl acetate copolymers in aqueous solutions has been studied. By potentiometric titration it has been established that in water at a temperature of  $\leq 80^\circ\text{C}$  hydrolysis of the acetate group does not proceed. The dissociation constants of the carboxyl groups of the hydrolyzed maleic anhydride units for first and second stages were equal to  $1.4 \cdot 10^{-5}$  and  $3.4 \cdot 10^{-9}$ , respectively. Modification of copolymers with aliphatic amines and sulfonamide led to a sharp decrease in the acid properties of the remaining carboxyl groups, which may be due to the redistribution of the electron density on oxygen atoms in the  $-\text{COOH}$  group in semi-amide units.

**Keywords:** copolymer; maleic anhydride; vinyl acetate; hydrolysis; dissociation constant; potentiometric titration.

##### **Шевчук Наталья Олеговна**

аспирант, инженер 1-й категории  
ГУ «Институт физико-органической химии и углекислоты им. Л. М. Литвиненко», г. Донецк  
[marina@mail.ru](mailto:marina@mail.ru)

##### **Shevchuk Natalya**

post-graduate student, engineer of the 1st category  
State institution «L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry», Donetsk

##### **Крюк Татьяна Владленовна**

кандидат химических наук, старший научный сотрудник; ГУ «Институт физико-органической химии и углекислоты им. Л. М. Литвиненко», г. Донецк; [ktv12010@mail.ru](mailto:ktv12010@mail.ru)

##### **Kryuk Tatyana**

Candidate of Chemical Sciences, Senior Research Officer; State institution «L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry», Donetsk

##### **Тюрина Татьяна Григорьевна**

доктор химических наук; ГУ «Институт физико-органической химии и углекислоты им. Л. М. Литвиненко», г. Донецк; [t\\_tyurina@mail.ru](mailto:t_tyurina@mail.ru)

##### **Tyurina Tatyana**

Doctor of Chemical Sciences  
State institution «L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry», Donetsk

*Научное издание*

**Вестник Донецкого национального университета.  
Серия А: Естественные науки**

**2017. – № 4**

Редактор: *Е.В. Алтухов*  
Технический редактор: *М.В. Фоменко*

Свидетельство о регистрации СМИ Серия ААА № 000077 от 21.11.2016 г.

---

Адрес редакции:  
ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет»,  
ул. Университетская, 24,  
283001, г. Донецк  
Тел: (062) 302-92-56, 302-92-93  
E-mail: [vestnikdonnu\\_a@mail.ru](mailto:vestnikdonnu_a@mail.ru)  
URL: <http://donnu.ru/vestnikA>

---

Подписано в печать 30.03.2018 г.  
Формат 60×84/8. Бумага офсетная.  
Печать – цифровая. Усл. печ. л. 15,04.  
Тираж 100 экз. Заказ. № 18-март35

Издательство ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет»  
283001, г. Донецк, ул. Университетская, 24.  
Тел.: (062) 302-92-27.

Свидетельство о внесении субъекта издательской деятельности  
в Государственный реестр  
серия ДК № 1854 от 24.06.2004 г.